

**Beiträge zur Kristallchemie der Thiophosphate mit einer Betrachtung der
zum $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ konformationsisomeren $[\text{CX}_3\text{SO}_3]^-$ - Anionen**

Habilitationsschrift
zur Erlangung der *venia legendi*
der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

vorgelegt von

Dr. rer. nat. Mimoza Gjika
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität Clausthal

Clausthal-Zellerfeld 2008

In die Habilitationsschrift "Beiträge zur Kristallchemie der Thiophosphate mit einer Betrachtung der zum $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ konformationsisomeren CX_3SO_3^- - Anionen" gehen folgende Arbeiten ein:

- [1] **M. Gjikaj**, A. Adam, M. Duewel and W. Brockner
Crystal structure of bis[(18-crown-6)potassium] hexathiodiphosphate(V) acetonitrile disolvate, $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$
Z. Kristallogr. NCS **220** (2005) 67.
- [2] **M. Gjikaj** and W. Brockner
Synthesis and vibrational spectrum of potassium (18-crown-6) hexathiodiphosphate(V) acetonitrile solvate, $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$
Vibrational Spectroscopy **39** (2005) 262.
- [3] **M. Gjikaj**, A. Adam and W. Brockner
Stabilisation of highly reactive „naked anions“: Synthesis, crystal structure and vibrational spectrum of $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
Z. Anorg. Allg. Chem. **632** (2006) 279.
- [4] **M. Gjikaj**
Ein neues Alkali-Hexathiometaphosphat, $\text{Rb}_2\text{P}_2\text{S}_6$
Z. Kristallogr., Suppl. Issue **24** (2006) 164.
- [5] **M. Gjikaj**
Stabilisierung hochreaktiver „nackter Anionen“: Darstellung, Kristallstruktur und Schwingungsspektrum von $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
Z. Kristallogr., Suppl. Issue **24** (2006) 165.
- [6] **M. Gjikaj**, C. Ehrhardt and W. Brockner
 $\text{Rb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – A New Alkali Thiophosphate: Crystal Structure and Vibrational Spectra of Rubidium Hexathiodiphosphate(V)
Z. Naturforsch. **61b** (2006) 1049.
- [7] **M. Gjikaj** and F. Hinrichs
Crystal structure of hexaaquamagnesium diammonium hexathiodiphosphate(IV) dihydrate, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NH}_4)_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Z. Kristallogr. NCS **221** (2006) 121.

- [8] **M. Gjikaj** and A. Adam
Complexation of Alkali Triflates by Crown Ethers: Synthesis and Crystal Structure of [Na(12-crown-4)₂][SO₃CF₃], [Na(15-crown-5)][SO₃CF₃], [Rb(18-crown-6)][SO₃CF₃], and [Cs(18-crown-6)][SO₃CF₃]
Z. Anorg. Allg. Chem. **632** (2006) 2475.
- [9] **M. Gjikaj** and C. Ehrhardt
Crystal structure of strontium hexathiodiphosphate(IV) decahydrate, Sr₂[P₂S₆] · 10 H₂O
Z. Kristallogr. NCS **221** (2006) 438.
- [10] **M. Gjikaj** and C. Ehrhardt
New Hexachalcogeno – Hypodithiophosphates of the Alkali Metals: Synthesis, Crystal Structure and Vibrational Spectra of the Hexathiodiphosphate (IV) Hydrates K₄[P₂S₆] · 4 H₂O, Rb₄[P₂S₆] · 6 H₂O, and Cs₄[P₂S₆] · 6 H₂O
Z. Anorg. Allg. Chem. **633** (2007) 1048.
- [11] **M. Gjikaj**
Synthesis, Crystal Structure and Vibrational Spectrum of [Na(15-Krone-5)]₂[P₂S₆]
15. Jahrestagung der DGK, Bremen 2007, Coll. Abstr. 089-09-id302.
- [12] **M. Gjikaj** and W. Brockner
Crystal structure, vibrational spectrum and thermal behaviour of the ammonium hexathiohypodiphosphate dihydrate, (NH₄)₄[P₂S₆] · 2 H₂O
Z. Naturforsch. **62b** (2007) 1102.
- [13] **M. Gjikaj**, J. Namyslo, W. Brockner, and A. Adam
Crown-ether enclosure generated by ionic liquid components-Synthesis, crystal structures and Raman spectra of imidazolium based salts and 18-crown-6, CrystEngComm (2008) 103.
- [14] **M. Gjikaj**
Crystal structure of Strontium Sodium Monothiodiphosphate Nonahydrate, SrNa[PO₃S] · 9 H₂O
Z. Kristallogr. NCS **223** (2008) 1.
- [15] **M. Gjikaj**
Synthesis, Crystal Structure and Vibrational Spectrum of [EMI][(Na)₂(OTf)₃]
16. Jahrestagung der DGK, Erlangen 2008, Coll. Abstr. 2B-23.

[16] **M. Gjika**

Synthesis and Crystal Structure of Sodium Monothiodiphosphate Hydrate

16. Jahrestagung der DGK, Erlangen 2008, Coll. Abstr. 2B-24.

[17] **M. Gjika** and P. Wu

$[1,2-P_2S_8]^{2-}$ - a New Member of the Thiophosphate Family:

Synthesis, Crystal Structure and Vibrational Spectrum of $[NH_4(2,2,2\text{-cryptand})_2 [1,2-P_2S_8]$ and $[NH_4(18\text{-crown-6})]_2 [1,2-P_2S_8] \cdot H_2O$

Z. Anorg. Allg. Chem. **634** (2008) 1749.

[18] **M. Gjika**

Crystal Structure of Bis(1,3-dimethylimidazolium hydrogensulfate) [18-crown-6], $[Dmim]_2 [HSO_4]_2 (18\text{-crown-6})$

Z. Kristallogr. NCS **223** (2008) 379.

[19] **M. Gjika** and F. Meyer

Ionic liquids: New Opportunities in Alkaline Metal Chemistry – Synthesis, Crystal Structure and Vibrational Spectrum of Sodium(1-Ethyl-3-methylimidazolium) trifluoromethanesulfonate

Solid State Sci. (2008), eingereicht.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Experimentelle Angaben	10
2.1	Experimentelle Methoden	10
2.2	Chemische und physikalische Untersuchungsmethoden	10
2.2.1	Röntgenbeugung an Einkristallen	11
2.2.2	Röntgenbeugung an Pulver	11
2.2.3	Raman-Spektroskopie	11
2.2.4	IR-Spektroskopie	12
2.2.5	Thermogravimetrische Untersuchungen	12
2.2.6	NMR-Spektroskopie	12
3	Zur Chemie der Thiophosphate	13
3.1	Tetrathiophosphate(V)	14
3.2	Thiophosphate(V)	14
3.2.1	Trithiophosphate(V)	15
3.2.2	Hexathiodiphosphate(V)	16
3.3	Hexathiodiphosphate(IV)	17
4	Synthese und Charakterisierung von Tetrathiophosphaten(V)	
	Seltenerd-tetrathiophosphate(V) mit der allgemeinen Zusammensetzung	
	$\text{Ln}[\text{PS}_4]$ (Ln = Ce, Sm, Gd)	18
4.1	Problemstellung	18
4.2	Darstellung und Eigenschaften	18
4.3	Röntgenographische Untersuchungen	23
4.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	27
5	Synthese und Charakterisierung von Oxothiophosphaten(V)	
	Natriumstrontiumoxothiophosphat-Nonahydrat, $\text{NaSr}[\text{PO}_3\text{S}] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	28
5.1	Problemstellung	28
5.2	Darstellung und Eigenschaften	28
5.3	Röntgenographische Untersuchungen	32
6	Synthese und Charakterisierung von Thiodiphosphaten(V)	33
6.1	Rubidiumhexathiodiphosphat(V), $\text{Rb}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$	33

6.1.1	Problemstellung	33
6.1.2	Darstellung und Eigenschaften	33
6.1.3	Röntgenographische Untersuchungen	37
6.1.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	39
6.2	Kronenether-Komplexe der Alkalimetallhexathiodiphosphate(V) [Na(Krone-4) ₂] ₂ [P ₂ S ₆] · CH ₃ CN, [Na(15-Krone-5)] ₂ [P ₂ S ₆], [K(18-Krone-6)] ₂ [P ₂ S ₆] · 2 CH ₃ CN und [Rb(18-Krone-6)] ₂ [P ₂ S ₆] · 2 CH ₃ CN	40
6.2.1	Problemstellung	40
6.2.2	Darstellung und Eigenschaften	40
6.2.3	Röntgenographische Untersuchungen	47
6.2.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	49
6.3	Bis(1-butyl-3-methylpyrrolidinium)hexathiodiphosphat(V), [BMP] ₂ [P ₂ S ₆]	50
6.3.1	Problemstellung	50
6.3.2	Darstellung und Eigenschaften	51
6.3.3	Röntgenographische Untersuchungen	54
6.3.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	56
7	Synthese und Charakterisierung von Hexathiodiphosphate(IV)	57
7.1	Wasserhaltige Hexathiodiphosphate(IV) mit der allgemeinen Zusammen- setzung M ₄ [P ₂ S ₆] · x H ₂ O (M = NH ₄ , K, Rb, Cs und x = 2, 4, 6,)	57
7.1.1	Problemstellung	57
7.1.2	Darstellung und Eigenschaften	58
7.1.3	Röntgenographische Untersuchungen	67
7.1.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	69
7.1.5	Thermogravimetrische Untersuchungen	71
7.2	Strontiumhexathiodiphosphat(IV)-Decahydrat, Sr ₂ [P ₂ S ₆] · 10 H ₂ O	75
7.3	Magnesiumammonium-Hexathiodiphosphat(IV)-octahydrat, Mg(NH ₄) ₂ [P ₂ S ₆] · 8 H ₂ O	78
8	Synthese und Charakterisierung von zyklischen Thiophosphaten(IV) Komplexe von Ammoniumthiophosphaten(IV) mit makrozyklischen Liganden der allgemeinen Zusammensetzung [NH ₄ (Makrozyklus)] ₂ [1,2-P ₂ S ₈] · x H ₂ O (Makrozyklus = 2.2.2-Kryptand, 18-Krone-6 und x = 0, 1)	79
8.1	Problemstellung	79

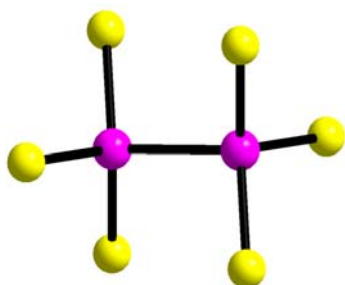
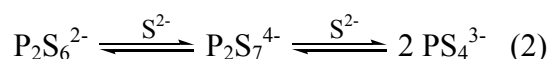
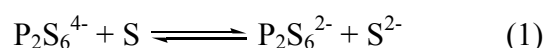
8.2	Darstellung und Eigenschaften	80
8.3	Röntgenographische Untersuchungen	90
8.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	92
9	Synthese und Charakterisierung von Verbindungen mit dem $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -konformationsisomeren $[\text{CX}_3\text{SO}_3]^-$ -Anion (X = H, F)	93
9.1	Kronenether-Komplexe der Alkalimetalltrifluoromethansulfonate mit der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{M}(\text{Krone})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (M = Na, Rb, Cs und Krone = 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6)	93
9.1.1	Problemstellung	93
9.1.2	Darstellung und Eigenschaften	94
9.1.3	Röntgenographische Untersuchungen	100
9.2	Natrium(1-ethyl-3-methylimidazolium)trifluoromethansulfonat, $[\text{EMI}][\text{Na}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3]$	101
9.2.1	Problemstellung	101
9.2.2	Darstellung und Eigenschaften	102
9.2.3	Röntgenographische Untersuchungen	106
9.2.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	109
9.3	Cokristallisation der zum $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Anion konformationsisomeren $[\text{CX}_3\text{SO}_3]^-$ -Einheiten mit 18-Krone-6 in den Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{EMIm}]_2[\text{CX}_3\text{SO}_3]_2(18\text{-Krone-6})$ (x = H, F)	109
9.3.1	Problemstellung	109
9.3.2	Darstellung und Eigenschaften	110
9.3.3	Röntgenographische Untersuchungen	119
9.3.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	123
10	Zusammenfassung und Ausblick	126
11	Literaturverzeichnis	133

1 Einleitung

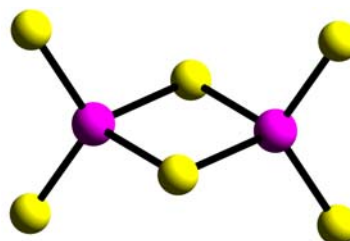
Frühe Kenntnisse über Metallthiophosphate liegen seit Mitte des 19. Jahrhunderts durch Arbeiten von Berzelius [1] vor. 1893 veröffentlichte Glatzel die erste umfassende Publikation, in der er Darstellungen und Eigenschaften einer ganzen Reihe von „Metallsulfophosphaten“ beschrieb, nachdem er schon 1891 mit $\text{Sb}[\text{PS}_4]$ über das erste dreiwertige Tetrathiosphat(V) berichtet hatte. Obwohl sich Arbeiten von Friedel [3, 4] und Ferrand [5-7] anschlossen, blieb das Interesse an diesen Verbindungen gering, da eine Analogie zu den entsprechenden Oxoverbindungen vermutet wurde.

Systematische Untersuchungen an Thiophosphaten fanden erst seit 1960 statt [8-11]. Eine Reihe von Tetrathiosphaten(V) mit dreiwertigen Metall-Kationen wurde schon damals röntgenographisch untersucht [12]. Ternäre Hexathiosphate mit der allgemeinen Formel $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}[\text{P}_2\text{S}_6]$ sind erst seit Mitte der siebziger Jahre bekannt [13].

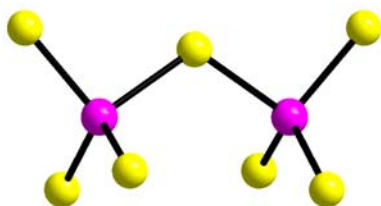
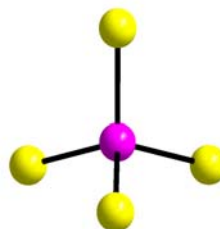
Frühere Untersuchungen an Metall-Phosphor-Schwefel-Systemen ergaben eine bedingt stöchiometrieabhängige Bildung verschiedener Thiophosphat-Anionen in Verbindungen mit einwertigen Kationen [14-15] gemäß den nachfolgend, vereinfacht dargestellten Reaktionen:



Hexathiodiphosphat(IV), $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$



Hexathiodiphosphat(V), $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$

Heptathiodiphosphat(V), $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ Tetrathiodiphosphat(V), $[\text{PS}_4]^{3-}$

In binären Metall-Thiophosphaten mit mehrwertigen Kationen können unterschiedliche Thiophosphat-Anionen vorliegen. Die Bildung der verschiedenen Spezies hängt nicht von stöchiometrischen Verhältnissen oder den jeweiligen Synthesebedingungen ab. Vielmehr ist eine strukturelle Abhängigkeit der Thiophosphatspezies von der Art des Kations zu beobachten. Allerdings ist eine generelle Regel für die Bildung eines speziellen Thiophosphat-Anions bislang nicht ableitbar, ebenso wenig wie die resultierende Kristallstruktur.

Während Phosphor-Schwefel-Systeme mit einwertigen Metall-Kationen im Wesentlichen stöchiometrieabhängige, alle oben genannten Hexathiodiphosphat(V)-Verbindungen bilden können, ergeben solche mit zwei- und vierwertigen Kationen fast ausschließlich Hexathiodiphosphate(IV) und die mit dreiwertigen Kationen Tetrathiodiphosphate(V). Aufschlussreich für das Verständnis der metallwertigkeitsgesteuerten Thiophosphatspezies-Bildung sind zum einen Metall-Phosphor-Schwefel-Systeme, in denen das Metallkation in unterschiedlichen Wertigkeitsstufen auftreten kann (Bildung gemischt-valenter Verbindungen) und zum anderen ternäre Systeme, in denen unterschiedliche Kationen mit verschiedener Wertigkeit vorhanden sind. Im letzten Fall sind Entmischungen bzw. eutektische Systeme, Mischkristallbildung und das Auftreten neuer Verbindungen möglich.

In dieser Arbeit wurden Tetrathiodiphosphate(V) mit dreiwertigen Metall-Ionen (Lanthanide), neue wasserhaltige Alkali- und Erdalkalimetallhexathiodiphosphate(IV), einige Kronenether-Alkalimetallhexathiodiphosphate(V), die sich als wertvolle Synthesereagenzien zur Einführung des $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anions herausstellten, dargestellt, schwingungsspektroskopisch und röntgenographisch untersucht.

Im Rahmen unserer Untersuchungen wurde zudem eine Betrachtung der zum Hexathiodiphosphat(IV)-Anion, $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$, konformationsisomeren $[\text{CX}_3\text{SO}_3]^-$ -Ionen ($\text{X} = \text{H}, \text{F}$) vorgenommen. So wurden neue Kronenether-Alkalimetalltrifluoromethansulfonate und Kronenether-Komplexe mit ionischen Flüssigkeiten dargestellt und strukturell charakterisiert.

Thiophosphate sind nicht nur wegen ihrer partiellen Analogie zu den Oxophosphaten interessant, sondern auch deshalb, weil sie technisch anwendbare physikalische Eigenschaften wie Halbleiter- und bemerkenswerte magnetische Eigenschaften aufweisen [16, 17]. Durch die Möglichkeit, in schichtstrukturierte Hexathiodiphosphate (IV), $\text{M}^{\text{II}}[\text{P}_2\text{S}_6]$ Metallocene und Alkalimetalle zu interkalieren [18], konnte ein Lithium-Akkumulator mit besonders hoher Energiedichte entwickelt werden [19, 20]. Obwohl wasserfreie Thiophosphate in Präparation und Handhabung weitgehend unkompliziert sind und durch Gasphasentransportreaktionen sehr rein dargestellt werden können, findet diese Verbindungsklasse bisher keine industrielle Nutzung.

2 Experimentelle Angaben

2.1 Experimentelle Methoden

Zahlreich sind die in der Literatur beschriebenen Versuche, Thiophosphate zu synthetisieren. Folgende Methoden wurden in dieser Arbeit angewendet:

Quarzampullen mit 14 mm Außendurchmesser und 1 mm Wandstärke sowie einer Länge von 100-150 mm wurden mit stöchiometrischen Mengen der Elemente befüllt und bei einem Druck von ca. 1,5 Pa abgeschmolzen. Die Gesamteinwaage konnte in diesen Reaktionsgefäßen 2-4 g betragen. Als Reaktionsöfen kamen sowohl herkömmliche Röhrenöfen als auch Zonenöfen mit differenziellem Wicklungs- und Temperaturprofil zum Einsatz, wobei letzteres eine Reaktion mit anschließendem Gasphasentransport ermöglichte.

Wasserhaltige Hexathiodiphosphate(IV) wurden in wässrigen Lösungen aus Alkalisulfiden und PCl_3 hergestellt.

Für die Präparation von Hexathiodiphosphaten(V) mit organischen Makrozyklen wurden Alkalimetallhexathiodiphosphate(V), $\text{M}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), mit Kronenether in absolutiertem Acetonitril unter Stickstoff- und Feuchtigkeitsausschluss umgesetzt.

2.2 Chemische und physikalische Untersuchungsmethoden

2.2.1 Röntgenbeugung an Einkristallen

Zur Kristallstrukturanalyse neuer Verbindungen wurde die Röntgenbeugung an Einkristallen genutzt. Dazu wurden geeignete Einkristalle unter Verwendung eines Polarisationsmikroskops (ZEISS) isoliert. Die verwendeten Proben wurden dabei zur Vermeidung sofortiger Zersetzung ständig unter einem Stickstoffstrom gehandhabt und mit perfluoriertem Öl überschichtet. Für die Strukturaufklärung wurden geeignete Einkristalle in LINDEMANN-Glaskapillaren überführt

und luftdicht eingeschlossen. Während der Messung wurden die Glaskapillaren mit Hilfe eines Kryostaten (Cryostream Cooler 700, Oxford Cryosystem) temperiert. Die Kristalldaten wurden mit einem *Imaging Plate Diffraction System* (STOE IPDS II, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt) unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) erfasst. Die Rechnung zur Strukturanalyse erfolgte mit den Programmen SHELXS-97 und SHELXL-97 [21]. Zur graphischen Darstellung der Kristallstrukturen wurden die Programme Ortep [22], Diamond [23] und Pov-Ray [24] benutzt.

2.2.2 Röntgenbeugung an Pulver

Zur vorläufigen Untersuchung entstandener Reaktionsprodukte wurden Röntgenbeugungsmethoden an Kristallpulvern durchgeführt. Die Röntgenbeugungsdaten wurden mit einem Pulverdiffraktometer (STOE STADI P, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt) ermittelt. Als Röntgenstrahlung wurde Cu-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) verwendet. Die auftretenden Reflexe wurden mit einem PSD-Detektor (Position Sensitive Detector) oder einer gebogenen *Image Plate* aufgenommen. Die Auswertung der Röntgenpulverdaten erfolgte mit dem STOE-Programmsystem WinXPow [25].

2.2.3 Raman-Spektroskopie

Die Messung der Raman-Spektren erfolgte bei Raum- und Tieftemperatur unter Sauerstoffausschluss mit einem FT-IR/Raman-Spektrometer (BRUKER IFS 66v mit Raman-Modul FRA 106, Bruker Optik GmbH). Zur Anregung wurde ein Neodym-YAG-Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 1064 nm genutzt. Als Probensubstanz dienten Feststoffe (Pulver oder Kristalle). Zur Gerätesteuerung, Aufzeichnung und Auswertung der Messdaten dienten die Programme Opus [26] und Origin [27].

2.2.4 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer (BRUKER IFS 66v mit Raman-Modul FRA 106, Bruker Optik GmbH) bei Raumtemperatur oder Tieftemperatur aufgenommen. Als IR-Lichtquelle dient ein Nernststift. Die Auflösung der Spektren beträgt 2 cm^{-1} . Die Proben wurden als Preßlinge mit ca. 1 mg Substanz in 150 mg Trägermaterial präpariert. Als Trägermaterial diente im Bereich zwischen 3500 und 400 cm^{-1} Kaliumbromid (KBr, FLUKA, p. a. für IR-Spektroskopie), zwischen 520 und 120 cm^{-1} Polyethylen (MERCK, Suprapur® 99,995 %). Zur Gerätesteuerung, Aufzeichnung und Auswertung der Messdaten dienten die Programme Opus [26] und Origin [27].

2.2.5 Thermogravimetrische Untersuchungen

Zur Untersuchung des thermischen Abbaus wurden ca. 15 mg Substanz auf den Probenträger eines 951 Thermoanalyzers/TA-Instrumentes gebracht und mit 5 K/min auf 500 °C unter Argon (50 mL min^{-1}) aufgeheizt.

2.2.6 NMR-Spektroskopie

Für Untersuchungen mittels kernmagnetischer Resonanzspektroskopie wurde ein Digital FT-NMR (BRUKER Digital FT-NMR 'AVANCE DPX 400', Bruker Optik GmbH) verwendet. Es wurden ^1H - (400 MHz) und ^{13}C -Spektren (50 MHz) aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgte in ppm. Die Proben wurden in deuteriertem Chloroform mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard ($\delta = 0$) gemessen. Die Angabe der Kopplungskonstanten (J) erfolgt in Hertz.

3 Zur Chemie der Thiophosphate

3.1 Tetrathiophosphate(V)

Im Tetrathiophosphat(V)-Anion, $[\text{PS}_4]^{3-}$, liegt das zentrale Phosphor-Atom in der Oxidationsstufe +5 vor und ist vierfach von Schwefel-Atomen umgeben (Abb. 3.1), so dass eine 3-fach- negative Ladung für dieses Anion resultiert.

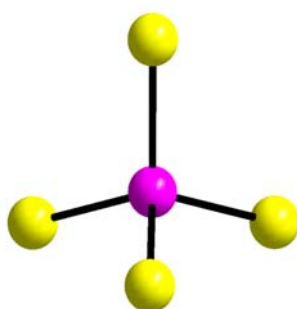


Abb. 3.1 Tetraedrische Koordination im $[\text{PS}_4]^{3-}$ - Ion.

Eine Punktgruppenanalyse für das $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Anion mit ideal tetraedrischem Aufbau ergibt:

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_1 (\text{R}) + E (\text{R}) + 2 F_2 (\text{R}, \text{IR}).$$

Durch die Ln^{3+} -Ionen wird das tetraedrische $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Anion im Kristallgitter stark verzerrt, so dass jegliche Entartung von Schwingungsmoden aufgehoben wird. Das $\text{Ce}[\text{PS}_4]$ -Raman-Spektrum ist viel linienreicher als ein solches mit ideal tetraedrischem $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Anion (Tabelle 3.1). Eine Faktorgruppenanalyse für $\text{Ce}[\text{PS}_4]$ ergibt:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{vib}} = & 5 A_{1g} (\text{R}) + 4 A_{2g} (\text{i.a.}) + 5 B_{1g} (\text{R}) + 4 B_{2g} (\text{R}) + 9 E_g (\text{R}) \\ & + 5 A_{1u} (\text{i.a.}) + 4 A_{2u} (\text{IR}) + 5 B_{1u} (\text{i.a.}) + 4 B_{2u} (\text{i.a.}) + 9 E_u (\text{IR}) \end{aligned}$$

mit R = Raman aktiv, IR = Infrarot-aktiv, und i.a. = inaktiv.

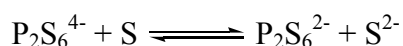
Tabelle 3.1. Korrelationsdiagramm für die Symmetrierniedrigung von $T_d \rightarrow D_{4h}$

PS_4^{3-} ion Point group T_d	Site symmetry $C_{2(y)}$	Factor group symmetry D_{4h}
A_1	A	A_{1g}
E	(2) A	A_{2g} (R_z) A_{1u}
$2 F_2$	(2) A	A_{2u} (T_z) B_{1g}
	(4) B	B_{2g} B_{1u} B_{2u} E_g (R_x, R_y) E_u (T_x, T_y)

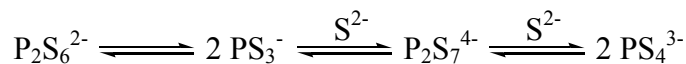
3.2 Thiophosphate(V)

Thiophosphate(V) können in verschiedenen Anionenspezies auftreten. Neben den monomeren $[PS_3]^-$ - und dimeren $[P_2S_6]^{2-}$ -Ionen wird auch die Existenz weiterer Oligomere der generellen Zusammensetzung $(PS_3)_n^{n-}$ vermutet [13].

Die gekoppelten Lewis-Säure-Base- und Redox-Gleichgewichte [14]



und



beschreiben nicht nur die generelle Darstellungsmöglichkeit der Thiophosphate(V), sondern erklären auch das Auftreten von Thiophosphaten(V) als Nebenprodukte bei der Darstellung anderer Thiophosphatspezies.

3.2.1 Trithiophosphate(V)

Das $[\text{PS}_3]^-$ -Ion besitzt für die Darstellung von Thiophosphaten eine besondere Bedeutung, da es entsprechend der in Kap. 3.2 angeführten Gleichgewichtssysteme am Aufbau aller Thiophosphatspezies beteiligt sein kann. Bei zahlreichen Präparaten finden sich deshalb in den aufgezeichneten Schwingungsspektren zusätzliche Schwingungsbanden, die dem Trithiophosphat(V) als Verunreinigung zugeordnet werden können.

Trithiophosphate(V) konnten in kristalliner Form lediglich im Tetraphenylarsoniumsalz [28] nachgewiesen werden. Neben massenspektrometrischen Untersuchungen belegen nur Ramanspektren von Schmelzen der dimeren Metathiophosphate [29] die Existenz des Trithiophosphat(V)-Ions.

Die von Roesky et al. [28] durchgeführte Untersuchung von Tetraphenylarsoniumtrithiophosphat(V) ließ keine konkreten Aussagen bezüglich genauer Struktur des $[\text{PS}_3]^-$ -Ions zu, so dass für die Symmetrie des Ions mehrere Möglichkeiten in Betracht kommen könnten. Ob das Molekül planar aufgebaut ist oder ob der Phosphor aus der Ebene der drei Schwefelatome herausragt, konnte experimentell nicht entschieden werden. Die VSEPR-Theorie und die *ab initio*-Berechnungen von Pyykkö [30] am $[\text{PS}_3]^-$ fordern die planare Konfiguration des Moleküls, also die Symmetrie D_{3h} (Abb. 3.2.1).

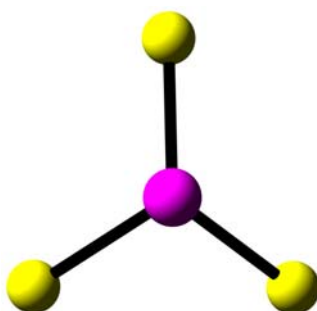


Abb. 3.2.1 Struktur des $[\text{PS}_3]^-$ -Ions mit D_{3h} -Symmetrie.

3.2.2 Hexathiodiphosphate(V)

Beim Hexathiodiphosphat-Anion, $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$, handelt sich formal um das Dimere des Trithiophosphats(V), $[\text{PS}_3]^-$. Die Verknüpfung der beiden Monomeren erfolgt dabei unter Ausbildung eines $[\text{PS}_2\text{P}]$ -Vierrings (Abb. 3.2.2).

Die Existenz und der strukturelle Aufbau dieses Ions werden in den Kristallstrukturen der Salze mit den einwertigen Metallen Ag [31], Tl [32] und Cs [33] beschrieben.

Aus einer Punktgruppenanalyse für das Ion mit der Symmetrie D_{2h} resultiert:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4 A_g(\text{RE}) + A_u(\text{ia}) + 2 B_{1g}(\text{RE}) + 3 B_{1u}(\text{IR}) + \\ 2 B_{2g}(\text{RE}) + 2 B_{2u}(\text{IR}) + B_{3g}(\text{RE}) + 3 B_{3u}(\text{IR}).$$

Die Zuordnung der aus der Punktgruppensymmetrie resultierenden 17 optisch aktiven Schwingungen konnte mit Hilfe der Ergebnisse aus der Normalkoordinatenanalyse [34] zufriedenstellend durchgeführt werden. Als Bezugssystem diente das Schwingungsspektrum des $\text{Cs}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$.

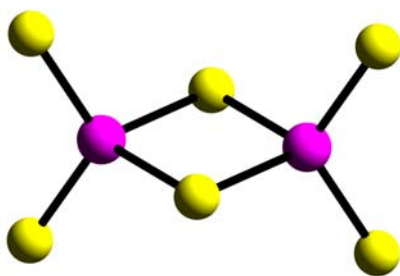


Abb. 3.2.2 Struktur des $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ - Ions mit D_{2h} -Symmetrie.

3.3 Hexathiodiphosphate(IV)

Im Hexathiodiphosphat-Anion, $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$, liegt der Phosphor in der Oxidationsstufe +4 vor. Zwei sp^3 -hybridisierte $[\text{PS}_3]$ -Gruppen sind über eine P–P-Bindung miteinander verknüpft. Somit resultiert ein dem Ethan analoger Aufbau (Abb. 3.3).

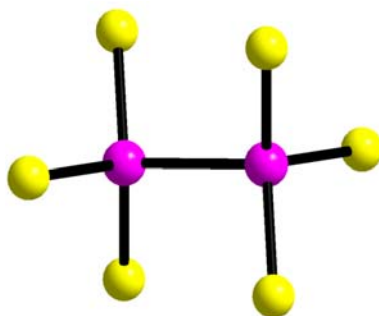


Abb. 3.3 Struktur des $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ - Ions mit D_{3d} -Symmetrie.

Unter den Thiophosphaten zeichnet sich das Hexathiodiphosphat(IV) als das am häufigsten auftretende Anion aus. Eine Vielzahl von Verbindungen mit ein- oder zweiwertigen Kationen wurden strukturell und schwingungsspektroskopisch untersucht. Abhängig vom jeweiligen Kation variiert die Struktur des $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ - Anions erheblich. Von Verzerrungen des gesamten Ions abgesehen, finden sich allein für die P–P-Abstände Werte von 214,8 pm im $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [35] bis 226,7 pm im $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [36] und in $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_6$ [31].

Das schwingungsspektroskopische Verhalten zeichnet sich demgegenüber durch eine hohe Kontinuität aus. Die Variationen in den Frequenzlagen sind nicht korrelierbar mit den Strukturparametern. Vielmehr müssen die hohen Ladungen dieses Anion und dessen Kompensation im Kristall durch das jeweilige Kation als entscheidend für die Lage der Fundamentalschwingungen angenommen werden.

4 Synthese und Charakterisierung von Tetrathiophosphaten(V)

Seltenerdtetrathiophosphate(V) mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ln}[\text{PS}_4]$ (Ln = Ce, Sm, Gd)

4.1 Problemstellung

Das Schwingungsverhalten der Verbindungen $\text{Ln}[\text{PS}_4]$ wurden erstmals von Yampol'skaya und Serebrennikov [13] beschrieben. Ihnen gelang die Darstellung von $\text{Ln}[\text{PS}_4]$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm) durch Umsetzung der Seltenerdsulfide mit P_4S_{10} . Die Tetrathiophosphate(V) enthalten als Strukturelement das tetraedrisch aufgebaute $[\text{PS}_4]^{3-}$ - Ion, dessen Existenz durch Röntgenstrukturanalyse an $\text{Ln}^{\text{III}}[\text{PS}_4]$ bestätigt wurde.

Die Tetrathiophosphate(V) der Elemente der 3. Hauptgruppe des Typs $\text{M}^{\text{III}}[\text{PS}_4]$ sind zu den Thiophosphaten der Elemente der 5. Hauptgruppe isoster und zeigen wie diese einen überwiegend kovalenten Bindungscharakter mit weitgehend analogen Strukturmotiven [25-28]. Kovalente Bindungsanteile sind auch in Verbindungen mit $\text{M}^{\text{III}} = \text{As}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{III}}$ und Bi^{III} dominierend, wobei nach strukturellen Befunden die Gillespie / Nyholm-Konzeption zur Deutung der Koordinationspolyeder heranzuziehen ist [20, 37]. Mit $\text{M}^{\text{III}} = \text{Übergangselement}$ oder sogar Seltenerdelementen gewinnen die Verbindungen einen stärker polaren Bindungscharakter und es können signifikant unterschiedliche Strukturen erwartet werden. Weil die röntgenographische Untersuchungen solcher Verbindungen nicht vorlagen, wurden Einkristallstrukturbestimmungen durchgeführt.

4.2 Darstellung und Eigenschaften

Die hochreinen Elemente wurden im Molverhältnis 1 Ln : 1 P : 4 S (Ln = Ce, Sm, Gd) in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzampullen getempert. Unterhalb 1000°C verläuft die Reaktion sehr langsam, da sich rasch eine passivierende Schicht des Thiophosphats auf der Metalloberfläche bildet. Die durch Diffusionsprozesse kontrollierten, sehr langsamen Reaktionen liefern gut ausgebildete Kristalle mit rhomboedrischem Habitus. Oberhalb von

1000°C setzt eine stark exotherme Reaktion ein. Alle Proben sind entsprechend ihrem Charakter empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit. Sie zersetzen sich daher schnell unter H₂S–Abspaltung.

4.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die drei Seltenerd-Verbindungen kristallisieren isotyp in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/acd$ (D_{4h}^{20}) mit sechzehn Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 4.1, Tabelle 4.1 und 4.2). Die jeweilige Kristallstruktur von Ln[PS₄] (Ln = Ce, Sm, Gd) besteht aus zwei kristallographisch unterscheidbaren Ln³⁺-Kationen (Ln³⁺ = Ce³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺) und isolierten Thiophosphat-Anionen, deren Schwefelatome die Ln³⁺-Kationen koordinieren.

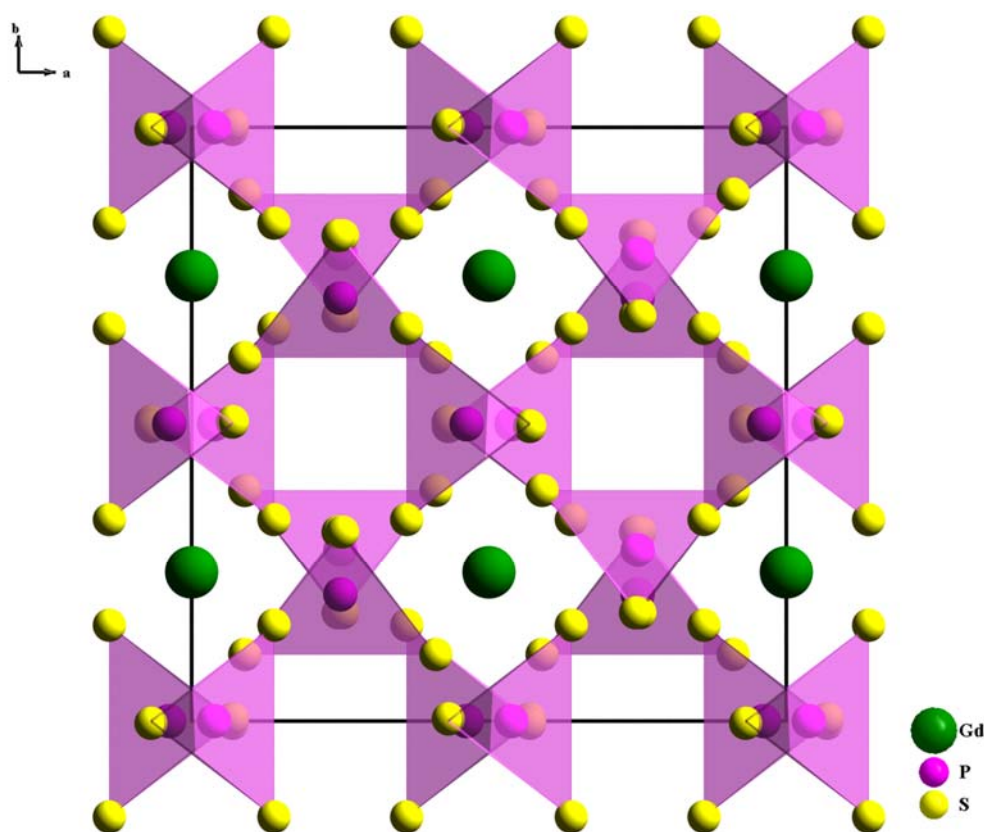


Abb. 4.1 Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von Gd[PS₄] entlang [001].

Die P–S-Bindungslängen sind mit 203,7 und 203,8 pm etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien von 214,0 pm, was auf einen bei derartigen Verbindungen allgemein

diskutierten Doppelbindungsanteil zurückzuführen ist. Die S–P–S-Winkel variieren zwischen 107,5 und 114,1 ° und sind vergleichbar mit denen in Er[PS₄], Dy[PS₄] und Y[PS₄] [38, 39] (Tabelle 4.3 und Abb. 4.2).

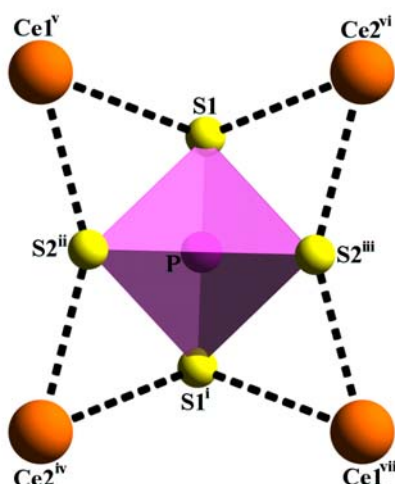


Abb. 4.2 [PS₄]³⁻-Ion in Ce[PS₄].

Ein Blick entlang [001] zeigt, dass die [PS₄]-Tetraeder jeweils um 180° gegeneinander verdreht angeordnet sind. Die Hälfte der dadurch gebildeten Hohlräume nehmen die beiden kristallographisch unterschiedlichen Ln-Atome ein. Beide werden von acht S-Atomen umgeben, die zu jeweils vier Tetraedern gehören mit Ln–S-Abständen zwischen 282,9 bis 307,0 pm (Tabelle 4.3, Abb. 4.3 und 4.4).

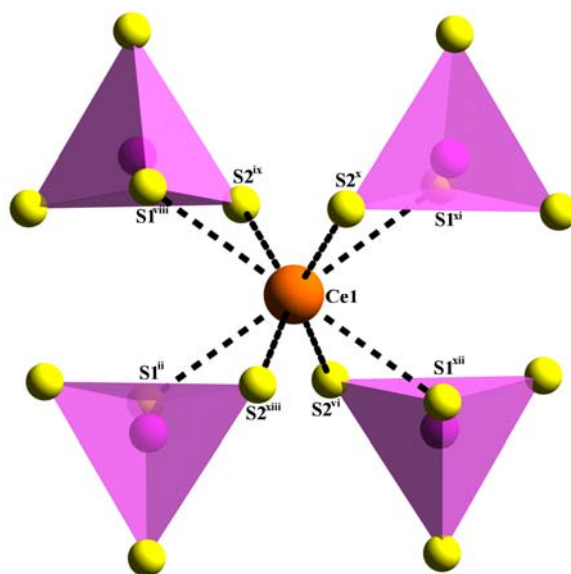


Abb. 4.3 Ce(1)-Koordinationsumgebung in CePS₄.

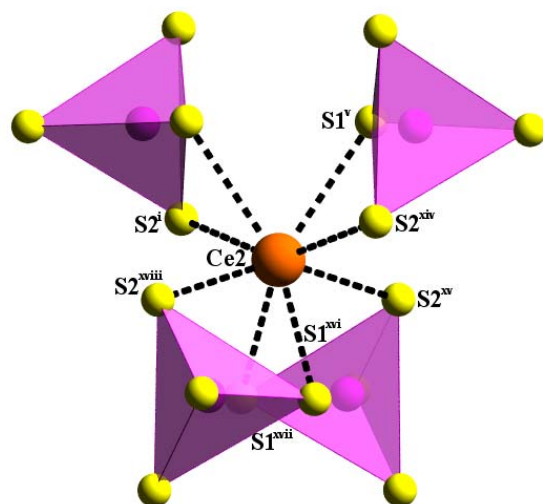


Abb. 4.4 Ce(2)-Koordination in CePS₄

Die Ln-S-Polyeder haben die Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas, die alternierend mit [PS₄]³⁻-Tetraedern eckenverknüpfte sind.

Werden isolierte Ionen wie das Thiophosphat-Anion als Pseudokugeln betrachtet, lassen sich die betreffenden Kristallstrukturen häufig anhand der Motive dichter Kugelpackungen beschreiben, deren Tetraeder- und/oder Oktaederlücken ganz oder teilweise von Metallkationen besetzt sind. Die PS₄-Pseudokugeln sind bei den vorgestellten Strukturen nach dem Motiv einer kubisch dichten Packung angeordnet, die Seltenerdmetallatome besetzen die Hälfte der Tetraederlücken [37].

Tabelle 4.1 Die kristallographischen Daten und Parameter der Intensitätsmessung von 1-3.

	1	2	3
Summenformel	S ₄ PCe	S ₄ PSm	S ₄ PGd
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Molmasse / g mol ⁻¹	299,33	309,48	316,46
Messtemperatur / K	223(2)	223(2)	223(2)
Raumgruppe	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i>	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i>	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i>
Gitterparameter <i>a</i> / pm	1093,0(1)	1077,5(9)	1071,8(1)
<i>c</i> / pm	1944,5(2)	1917,0(2)	1914,4(2)
Zellvolumen <i>V</i> _{EZ} / 10 ⁶ pm ³	2322,8(4)	2225,5(3)	2199,2(4)
Formeleinheiten pro EZ	16	16	16
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	3,424	3,696	3,823
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	9,394	12,177	13,705
<i>F</i> (000)	2192	2256	2288
θ - Meßbereich / °	0,99–26,34	1,10–26,32	0,99–26,44
Indexbereich	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 15 –16 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –28 ≤ <i>l</i> ≤ 24	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 15 –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 –24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –14 ≤ <i>k</i> ≤ 13 –25 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Anzahl der gemessenen Reflexe	18582	22361	18664
Anzahl der unabhängigen Reflexe	965	926	915
<i>R</i> _{int}	0,0961	0,0951	0,0180
Anzahl der freien Parameter	30	42	30
Extinktionskoeffizient	0,00254(7)	0,0084(3)	0,0052(1)
<i>R</i> 1 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0219	0,0324	0,0226
<i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0475	0,0690	0,0518
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0,0274	0,0471	0,0320
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0,0499	0,0874	0,0529
Goodness-of-Fit (<i>F</i> ²)	1,171	1,140	1,175
Restelektronendichte (e ⁻ /Å ³)	0,997 / –1,345	0,353 / –2,340	1,548 / –2,484

Tabelle 4.2 Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] in **1-3**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}^{a)}$
CePS₄ (1)				
Ce1	0	0,25	0,125	13(1)
Ce2	0	0,25	0,375	14(1)
P1	0,4631(1)	0	0,25	13(1)
S1	0,3618(1)	0,1563(4)	0,2520(1)	16(1)
S2	0,6943(1)	0,0204(5)	0,1610(1)	18(1)
SmPS₄ (2)				
Sm1	0	0,25	0,125	11(1)
Sm2	0	0,25	0,375	12(1)
P1	0,4628(1)	0	0,25	11(1)
S1	0,3616(1)	0,1596(1)	0,2527(1)	14(1)
S2	0,688(1)	0,0031(1)	0,1623(1)	16(1)
GdPS₄ (3)				
Sm1	0	0,25	0,125	12(1)
Sm2	0	0,25	0,375	12(1)
P1	0,4628(1)	0	0,25	13(1)
S1	0,3615(1)	0,1596(7)	0,2529(1)	15(1)
S2	0,688(1)	0,0031(1)	0,1624(1)	19(1)

a) $U_{eq} = \exp \{-8\pi^2 U_j^2 (\sin^2 \theta / \lambda)^2\}$ **Tabelle 4.3** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **1-3**.

	CePS₄ (1)	SmPS₄ (2)	GdPS₄ (3)
<i>Bindungslängen [pm]</i>			
P1 – S1	203,7(1)	203,2(1)	203,4(1)
P1 – S1 ⁱ	203,7(1)	203,2(1)	203,4(1)
P1 – S2 ⁱⁱ	203,8(1)	203,6(1)	203,4(1)
P1 – S2 ⁱⁱⁱ	203,8(1)	203,6(1)	203,4(1)
<i>Bindungswinkel [°]</i>			
S1 – P1 – S1 ⁱ	114,1(1)	115,3(1)	115,8(1)
S1 – P1 – S2 ⁱⁱ	107,7(1)	107,0(1)	106,8(1)
S1 – P1 – S2 ⁱⁱⁱ	108,5(1)	108,0(1)	107,8(1)
S2 ⁱⁱ – P1 – S2 ⁱⁱⁱ	110,4(1)	111,6(1)	112,2(1)

i) *x*, –*y*, –*z* + 1/2; ii) *x* + 1/2, *y*, –*z* + 1/2; iii) *x* + 1/2, –*y*, *z*.

4.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Stellvertretend für die untersuchten Tetrathiophosphate(V) sind in Abbildung 4.5 die FT-Raman- und FT-IR/FIR-Spektren von $\text{Ce}[\text{PS}_4]$ wiedergegeben. Tabelle 4.4 enthält die Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) mit ihren Intensitäten und ihrer Zuordnung des $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Anions. Tabelle 3.1 (Kap 3.1) zeigt das Korrelationsdiagramm T_d-D_{4h} und Tabelle 4.5 die Faktorgruppenanalyse des $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Anions. Ein Raman-Spektrum des tetraedrischen $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Ions zeigt die erwarteten 4 Banden $\nu_1(\text{A}_{1g})$ bei 416 cm^{-1} , $\nu_2(\text{E})$ bei 548 cm^{-1} , $\nu_3(\text{F}_2)$ bei 215 cm^{-1} , $\nu_4(\text{F}_2)$ bei 270 cm^{-1} [40]. Das $\text{Ce}[\text{PS}_4]$ -Raman-Spektrum hier ist jedoch viel linienreicher (Abb. 4.5 und Tab. 4.4). Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen wird deshalb ausgehend vom $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Ion mit Hilfe einer Faktorgruppenanalyse vorgenommen [41]. Die tetragonale Struktur von $\text{Ce}[\text{PS}_4]$ (analog auch $\text{Sm}[\text{PS}_4]$ und $\text{Gd}[\text{PS}_4]$) enthält zwei kristallographische symmetrieeunabhängige Ce^{3+} -Ionen; $\text{Ce}(1)^{3+}$ in D_2 - und $\text{Ce}(2)^{3+}$ in S_4 -Site-Symmetrie. Die (PS_2) -Gruppe hat C_2 -Symmetrie in der Kristallstruktur. Für die Faktorgruppenanalyse der Verbindungen $\text{Ln}[\text{PS}_4]$ wurde $Z^B = 8$ angewendet [42, 43].

Die Zelle von $\text{Ln}[\text{PS}_4]$ (mit $Z^B = 8$) enthält 48 Atome und $(3N)-3 = 141$ Normalschwingungen, wobei 96 innere und 48 externe Schwingungen sind (Tab. 4.5). Für die $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Einheit werden 72 innere und 48 externe Schwingungen erwartet:

$$\begin{aligned} \Gamma_{vib} = & 5 \text{ A}_{1g}(\text{R}) + 4 \text{ A}_{2g}(\text{i.a.}) + 5 \text{ B}_{1g}(\text{R}) + 4 \text{ B}_{2g}(\text{R}) + 9 \text{ E}_g(\text{R}) \\ & + 5 \text{ A}_{1u}(\text{i.a.}) + 4 \text{ A}_{2u}(\text{IR}) + 5 \text{ B}_{1u}(\text{i.a.}) + 4 \text{ B}_{2u}(\text{i.a.}) + 9 \text{ E}_u(\text{IR}), \end{aligned}$$

mit R = Raman aktiv, IR = Infrarot-aktiv, und i.a. = inaktiv.

Die Schwingungsspektren des $\text{Ln}[\text{PS}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$) können in drei Bereiche unterteilt werden. Die Valenzschwingungen, $\nu(\text{PS}_4)^{3-}$, liegen bei $350\text{--}610 \text{ cm}^{-1}$, die Deformationsschwingungen, $\delta(\text{PS}_4)^{3-}$, bei $190\text{--}350 \text{ cm}^{-1}$ und die Gitterschwingungen unter ca. 190 cm^{-1} .

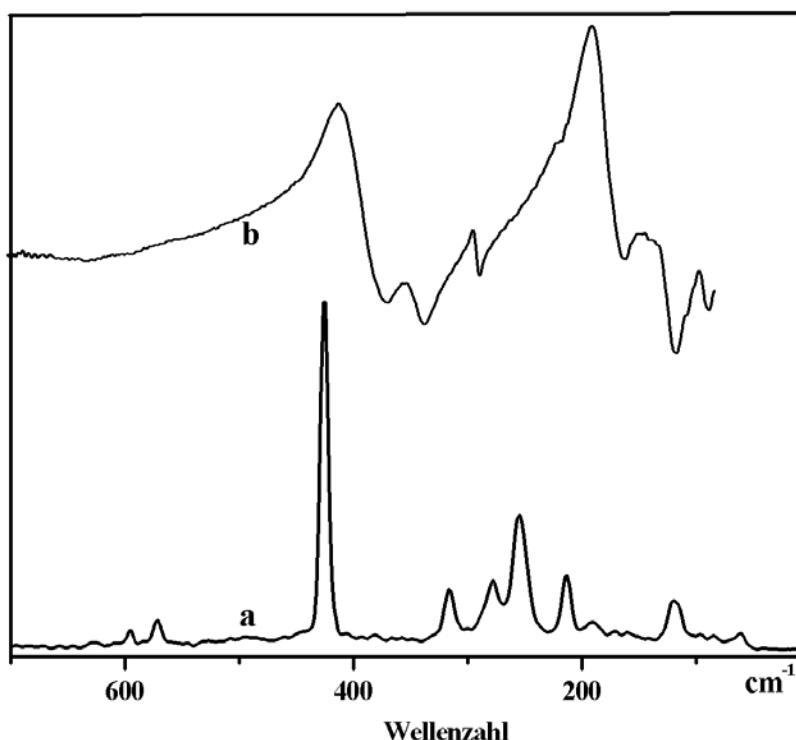


Abb. 4.5 Schwingungsspektrum von kristallinem Ce[PS₄]. a) FT-Raumtemperatur Raman-Spektrum ($\lambda_{\text{exc.}} = 1064 \text{ nm}$); b) FT/IR –Raumtemperatur-Spektrum. (Raman, intensity in arbitrary units; IR, transmittance).

Die Analyse der inneren Schwingungen der [PS₄]-Einheit in der Elementarzelle der Titelverbindungen ist in Tabelle. 4.5 dargestellt. Für das [PS₄]³⁻-Ion wurde die Punktgruppe T_d vorgeschlagen (als diskretes freies Ion), C₂ ist die Lagesymmetrie und die Faktorgruppen-Symmetrie D_{4h} (Tabelle. 4.5). Nach diesem Korrelationsschema werden die 72 inneren Schwingungen des [PS₄]³⁻ wie folgend zugeordnet:

ν_1 / A_1	3 Raman (A _{1g} , B _{1g} , E _g),	1 IR (E _u)
ν_2 / E	6 Raman (2 A _{1g} , 2 B _{1g} , 2 E _g),	2 IR (2 E _u)
ν_3 / F_2	7 Raman (A _{1g} , B _{1g} , 2 B _{2g} , 3 E _g),	5 IR (2 A _{2u} , 3 E _u)
ν_4 / F_2	ist gleich wie ν_3 .	

Tabelle 4.4 Schwingungsfrequenzen (cm⁻¹) mit Intensitätsangaben und Zuordnung von **1-3**.

[PS ₄] ³⁻ / T _d	Ce[PS ₄] Raman	IR	Sm[PS ₄] Raman	IR	Gd[PS ₄] Raman	IR	Zuordnung T _d
v ₃ / F ₂	595 w 583 vvw		858 vvw 600 m 587 vvw		603 w-m 591 vvw	592 vvw 586 vvw	v ₃ (PS ₄)
	572 w	570 w-m	577 m	577 m	581 m	578 vs 460 w	
v ₁ / A ₁	426 vs 316 m		430 vs 318 m		433 vs 320 m	378 vs	v ₁ (PS ₄)
v ₄ / F ₂		301 m-s					v ₃ (PS ₄)
	287 sh		292 sh	300 m-s	294 vvw		
	278 w-m	280 m-s	280 m	282 vs, br	283 m	286 s, br	
	255 s	250 m	255 s	248 m	259 s		
v ₂ / E						244 s, br	v ₂ (PS ₄)
	213 w	208 vvw	214 s 195 m		215 m 198 w		
	191 w						Gitterschwing.
	171 vvw	170 w	168 w	163 w	170 w	244s, br	
	160 vvw	160 vvw	150 vvw	144 vvw		158 w	
		142 m-s		137 vvw		141 w	
		135 vvw					
	120 m	124 w			123 w-m	118 w	
	116 sh		119 m-s	125 vw			
	97 vvw	101 vw	103 w	103 vw	104 v		
				96, 94 vw	80 vw	81 vvw	
	85 vvw	81 vvw	84 vw	83, 77 vw		72 vw	
	61 vw	68, 63vw	61 w	70 w	61 vw	65 vvw	

s: strong, m: medium, w: weak, v: very, sh: shoulder, br: broad

Tabelle 4.5 Faktorgruppenanalyse für $\text{Ln}[\text{PS}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$), Raumgruppe $I4_1/acd = D_{4h}^{20}$ (No. 142).

Rassen	Schwingungen							Spektralaktivität	
D_{4h}	A	B	C	D	E	F	G	Raman	IR
A_{1g}			1		1	5	R	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	
A_{2g}		1	2		2	4	i.a.	R_z	
B_{1g}	1	1	1		1	5	R	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$	
B_{2g}	1		2		2	4	R	α_{xy}	
E_g	2	2	3		3	9	R	$(\alpha_{xx}, \alpha_{yz})$	(R_x, R_y)
A_{1u}	1		1		1	5	i.a.		
A_{2u}	1	1	2	1	2	4	IR	T_z	
B_{1u}		1	1		1	5	i.a.		
B_{2u}			2		2	4	i.a.		
E_u	2	2	3	1	3	9	IR	(T_x, T_y)	
	12	12	24	3	24	72			

A = RE(2) in S_4 , Gitterschwingungen in RE(2);

B = RE(1) in D_2 , Gitterschwingungen in RE(1);

C = $[\text{PS}_4]$ in C_2 , Gitterschwingungen $[\text{PS}_4]^{3-}$;

D = Akustische Schwingungen von RE(2); **E** = Rotationsschwingungen von $[\text{PS}_4]^{3-}$;

F = Intramolekulare Schwingungen von $[\text{PS}_4]^{3-}$; **G** = Spektralaktivität in D_{4h} .

5 Synthese und Charakterisierung von Oxothiophosphaten(V)

Natriumstrontiumoxothiophosphat-Nonahydrat, $\text{NaSr}[\text{PO}_3\text{S}] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

5.1 Problemstellung

Berzelius wies erstmalig auf die Existenz von Natriumoxothiophosphaten hin [1]. Im Jahre 1885 beschrieb Kubierschky eine erste Synthese für $\text{Na}_3[\text{PO}_3\text{S}] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ durch die Hydrolyse von Tetraphosphordecasulfid, P_4S_{10} , in NaOH [44]. Die wasserfreie Verbindung wurde zuerst von Powell und Scott untersucht [45] und Palazzi gelang eine vollständige Indizierung des Pulverdiagramms [46]. 2003 wurde $\text{Na}_3[\text{PO}_3\text{S}] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3[\text{PO}_2\text{S}_2] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ von Jansen *et al.* erneut untersucht, um dessen Struktur aufzuklären und seine Kationen-leitfähigkeit zu bestimmen [47, 48].

Im Folgenden wird die neue Verbindung $\text{NaSr}[\text{PO}_3\text{S}] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ vorgestellt und anhand von Daten isosterer Spezies wie $\text{NaM}[\text{PO}_4] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) vergleichend diskutiert [49, 50].

5.2 Darstellung und Eigenschaften

Natriumoxothiophosphat, $\text{Na}_3[\text{PO}_3\text{S}]$, wurde durch die Umsetzung von NaOH mit PCl_3 hergestellt [51]. Die Darstellung von $\text{NaSr}[\text{PO}_3\text{S}] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ erfolgte durch die Reaktion von $\text{Na}_3[\text{PO}_3\text{S}]$ mit Strontiumchlorid in bidestilliertem Wasser bei 40 °C. Bei langsamer Abkühlung auf Raumtemperatur entstanden würfelförmige farblose Einkristalle der besagten Verbindung.

5.3 Röntgenographische Untersuchungen

$\text{NaSr}[\text{PO}_3\text{S}] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $P2_13$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist isotyp zu $\text{NaM}[\text{PO}_4] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) [49, 50]. Die wichtigsten kristallographischen Daten sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Einzelheiten zur Datensammlung sowie die Lageparameter und die thermischen Auslenkungsparameter sind bereits publiziert [52, 53]. Die Kristallstruktur besteht aus diskreten $[\text{PO}_3\text{S}]$ -Tetraedern

[SrO₉]-, [NaO₆]-Polyedern und drei kristallographisch unabhängigen H₂O-Molekülen, die ein dreidimensionales Netzwerk bilden. Jedes Sr²⁺-Kation wird durch neun Wassermoleküle koordiniert mit Sr–O-Abständen von 259,2(4) bis 281,4(5) pm (Tab. 5.2). Die Sr–O-Abstände in den [SrO₉]-Polyedern stimmen mit denen in NaSr[PO₄] · 9 H₂O und NaBa[PO₄] · 9 H₂O überein [49, 50]. Das Koordinationspolyeder von Strontium kann als dreifach-überkapptes trigonales Prisma beschrieben werden (Abb. 5.1).

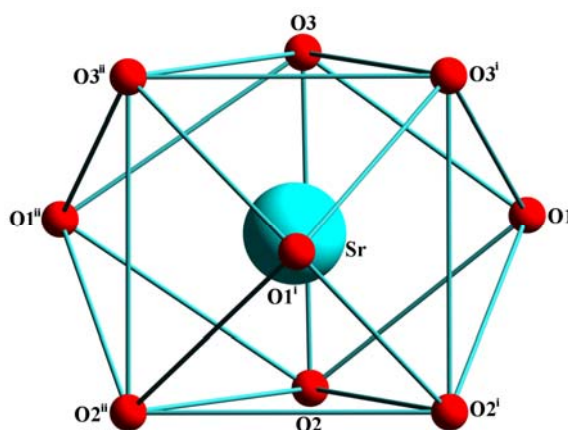


Abb. 5.1 [SrO₉]-Polyeder in der Kristallstruktur von NaSr[PO₃S] · 9 H₂O.

Die Na⁺-Ionen sind verzerrt-oktaedrisch von Wassermolekülen koordiniert mit Na–O-Abständen von 245,5 bis 248,5 pm mit einem Mittelwert von 247,0 pm. Ein [NaO₆]-Polyeder wird durch drei [SrO₉]-Polyeder über H₂O-Moleküle koordiniert und zu einem dreidimensionalen Netz verknüpft (Abb. 5.2).

Das [PO₃S]³⁻-Ion besitzt eine ideale C_{3v}-Symmetrie. Diese Lagesymmetrie des [PO₃S]³⁻-Ions stimmt mit der Punktsymmetrie des freien Anions überein [47]. Die P–S- und P–O-Abstände sind 203,5 pm und 152,4 pm und der O–P–S-Winkel beträgt 109,0° (Tab. 5.2 und Abb. 5.3). Diese Daten sind vergleichbar mit denen für Na₃[PO₂S₂] · 11 H₂O und Na₃[POS₃] · 11 H₂O [47, 48].

Jedes O und S des [PO₃S]³⁻-Ions dient als Akzeptor für drei H-Brücken mit Wassermolekülen als Donor. Die O–H···O-Abstände betragen 273,2 bis 283,8 pm, die O–H···O-Winkel variieren zwischen 152,0 und 165,0°, und der O–H···S-Abstand beträgt 331,7(1) pm und der O–H···S-Winkel 146,9(1)°. Diese Werte sind vergleichbar mit denen von Na₃[PO₂S₂] · 11 H₂O und Na₃[POS₃] · 11 H₂O [47, 48] (Abb. 5.3).

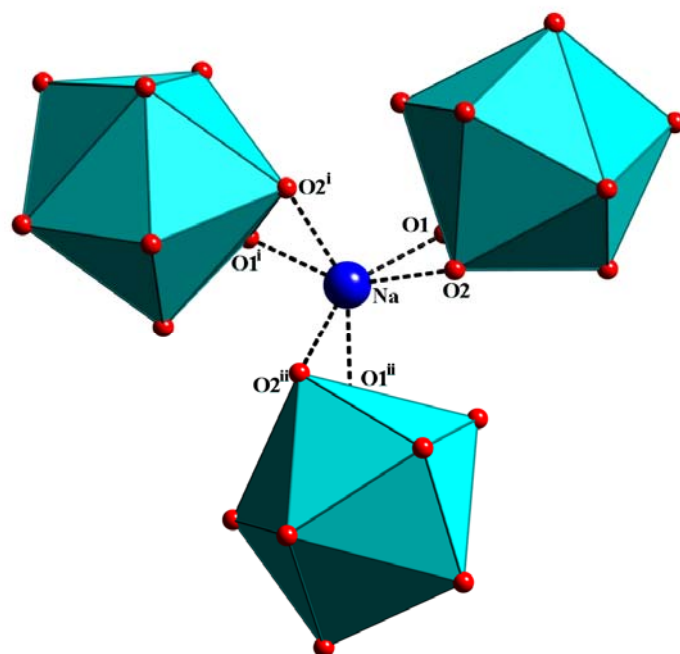


Abb. 5.2 Umgebung von Na⁺ in der Kristallstruktur von NaSr[PO₃S] · 9 H₂O.

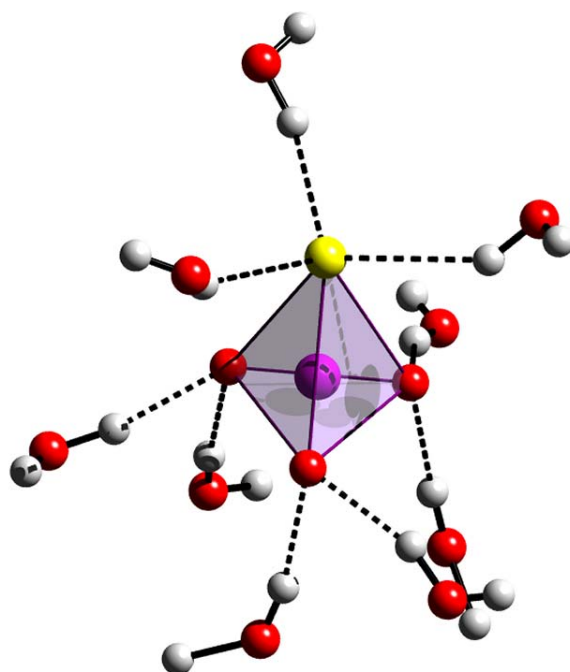


Abb. 5.3 Das [PO₃S]³⁻-Ion in der Kristallstruktur von NaSr[PO₃S] · 9 H₂O.

Tabelle 5.1 Kristallographische Daten und Parameter der Intensitätsmessung von $\text{NaSr}[\text{PO}_3\text{S}] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

Summenformel	$\text{H}_{18}\text{NaO}_{12}\text{PSSr}$
Molmasse / g mol^{-1}	383,78
Messtemperatur / K	223(2)
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$P2_13$
Gitterparameter a / pm	1091,7(1)
Zellvolumen V_{EZ} / 10^6 pm^3	1301,1(2)
Formeleinheiten pro EZ	4
Dichte (berechnet) / g cm^{-3}	1,959
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	4,507
$F(000)$	776
θ - Meßbereich / °	1,00–26,36
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 12$ $-13 \leq k \leq 13$ $-13 \leq l \leq 13$
Anzahl der gemessenen Reflexe	16187
Anzahl der unabhängigen Reflexe	907
R_{int}	0,0864
Anzahl der freien Parameter	67
Extinktionskoeffizient	0,003(2)
$R1$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,0413
$wR2$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,0856
$R1$ (alle Daten)	0,0435
$wR2$ (alle Daten)	0,0865
Goodness-of-fit (F^2)	1,118
Flack-Parameter X	0,02(2)
Restelektronendichte ($\text{e}^-/\text{\AA}^3$)	-1,345 / 0,215

Tabelle 5.2 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in NaSr[PO₃S] · 9 H₂O.

Sr – O1	259,2(4)	P – S	203,5(4)
Sr – O1 ⁱ	259,2(4)	P – O4	152,4(5)
Sr – O1 ⁱⁱ	259,2(4)	P – O4 ⁱ	152,4(5)
Sr – O2	263,9(4)	Na – O3	245,5(5)
Sr – O2 ⁱ	263,9(4)	Na – O3 ⁱ	245,5(5)
Sr – O2 ⁱⁱ	263,9(4)	Na – O3 ⁱⁱ	245,5(5)
Sr – O3	281,4(5)	Na – O3	248,5(5)
Sr – O3 ⁱ	281,4(5)	Na – O3 ⁱ	248,5(5)
Sr – O3 ⁱⁱ	281,4(5)	Na – O3 ⁱⁱ	248,5(5)
O4 – P – O4 ⁱ	109,9(2)	O4 – P – S	109,0(2)

i) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; ii) $-x+1/2, -y+1, z+1/2$.

Tabelle 5.3 H-Brücken [pm] und -winkel [°] in [NaSr[PO₃S] · 9 H₂O.

D – H ... A	H ... A / pm	D ... A / pm	D – H ... A / °
O(1) – H(1B) ... O(4)	174,7	272,7	155,9
O(2) – H(2B) ... O(4)	185,6	270,7	163,0
O(3) – H(3B) ... O(2)	190,0	268,7	130,2
O(3) – H(3B) ... O(4)	206,9	291,3	167,6
O(3) – H(3A) ... S	238,0	316,7	148,0

6 Synthese und Charakterisierung von Hexathiodiphosphaten(V)

6.1 Rubidiumhexathiodiphosphat(V), $\text{Rb}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$

6.1.1 Problemstellung

Thiophosphate mit der allgemeinen Formel MPS_3 ($\text{M} = \text{Na}, \text{Ag}, \text{Tl}$) wurden erstmals von Thilo und Ladwig beschrieben [54]. Die bisher strukturell bekannten MPS_3 ($\text{Me} = \text{Ag}, \text{Tl}, \text{Cs}$ und K) enthalten $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Baugruppen mit D_{2h} -Symmetrie und werden als Hexathiodithiophosphate(V) bezeichnet [31, 32, 33]. Die Kristallstrukturen der Lithium- und Natriumhexathiodiphosphate(V) sind noch unbekannt.

Die röntgenographische Strukturaufklärung der Rubidiumverbindung wird hier erstmalig vorgestellt.

6.1.2 Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung von $\text{Rb}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$ erfolgte aus stöchiometrischen Mengen der hochreinen Elemente, die über die Gasphase zur Reaktion gebracht wurden, in evakuierten Quarzampullen mit Quarztiegeleinsatz. Nach einer Aufheizphase ($50\text{ }^\circ\text{C/h}$) und ca. 8-stündigem Tempern des schmelzflüssigen Reaktionsgemisches bei Temperaturen zwischen 800 und $900\text{ }^\circ\text{C}$ sind durch langsames Abkühlen ($30\text{ }^\circ\text{C/h}$) der Probe würfelförmige gelbe Kristalle erhältlich.

6.1.3 Röntgenographische Untersuchungen

$\text{Rb}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Immm* und ist isotyp zu $\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($\text{Me} = \text{Tl}, \text{K}, \text{Cs}$) [32, 33]. Die wichtigsten kristallographischen Daten sind in Tabelle 6.1.1 zusammengestellt. Einzelheiten zur Datensammlung sowie die Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter sind bereits publiziert [55, 56].

Die Kristallstruktur besteht aus diskreten $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen mit D_{2h} -Symmetrie (Abb. 6.1.1).

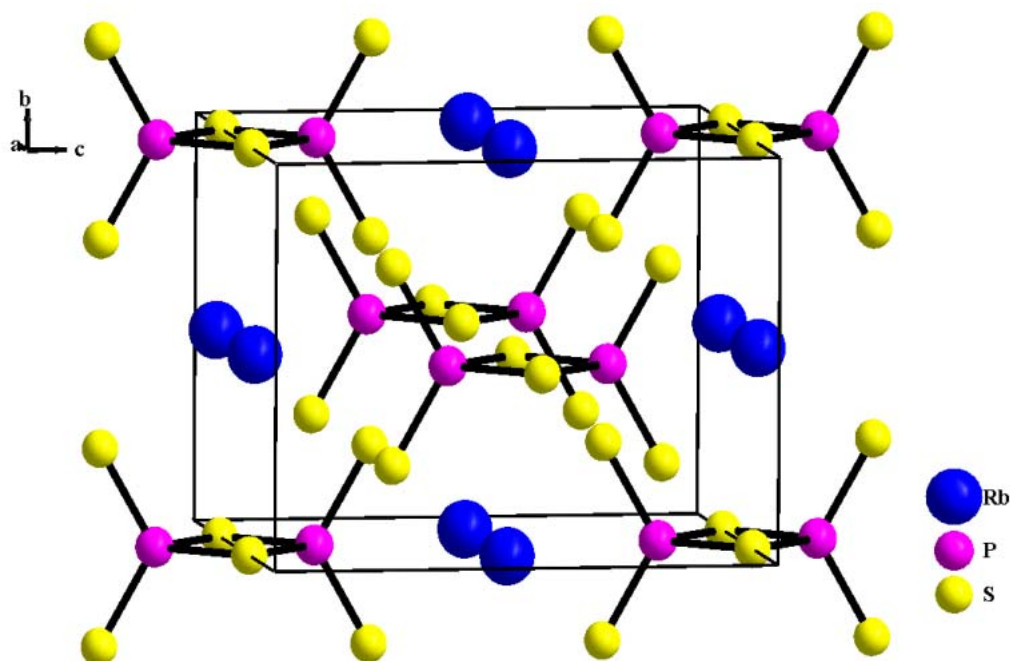


Abb. 6.1.1 Projektion der Kristallstruktur von $\text{Rb}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$.

Die Phosphoratome sind von vier Schwefelatomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Jeweils zwei solche PS_4 -Tetraeder sind über eine gemeinsame Kante zu zweikernigen $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen verknüpft (Abb. 6.1.2).

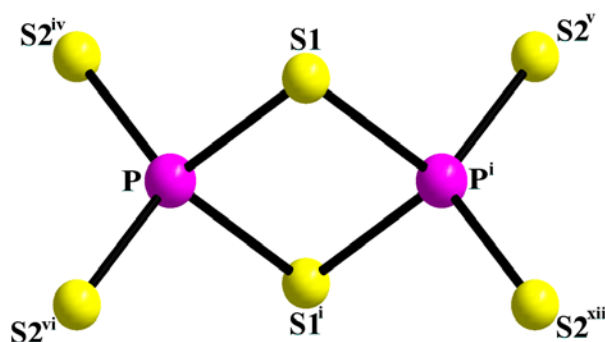


Abb. 8.1.2 Das $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Ion im $\text{Rb}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$.

Der Abstand $\text{P} - \text{S}$ innerhalb des P_2S_2 -Vierrings beträgt 213,9 pm und entspricht damit der Summe der "Tetraeder-Radien" für eine kovalente Einfachbindung [57] von 214,0 pm (Tab. 6.1.2). Demgegenüber ist die $\text{P}-\text{S}$ -Bindung zu den terminalen S-Atomen mit 197,3

pm deutlich verkürzt. Dieser Abstand nähert sich der Summe der Kovalenzradien für eine Doppelbindung, die nach Pauling 194 pm beträgt und aus einer $d\pi-p\pi$ -Wechselwirkung resultiert [57]. Diese Doppeltetraeder sind entlang der a -Achse in der Weise gestapelt, dass Kanäle mit einem hexagonalen Querschnitt entstehen, in dem die Rb^+ -Ionen lokalisiert sind. Die Rb^+ -Ionen sind dabei von 10 Sschwefelatomen in Form eines verzerrten zweifach überkappten tetragonalen Prismas umgeben (Abb. 6.1.3).

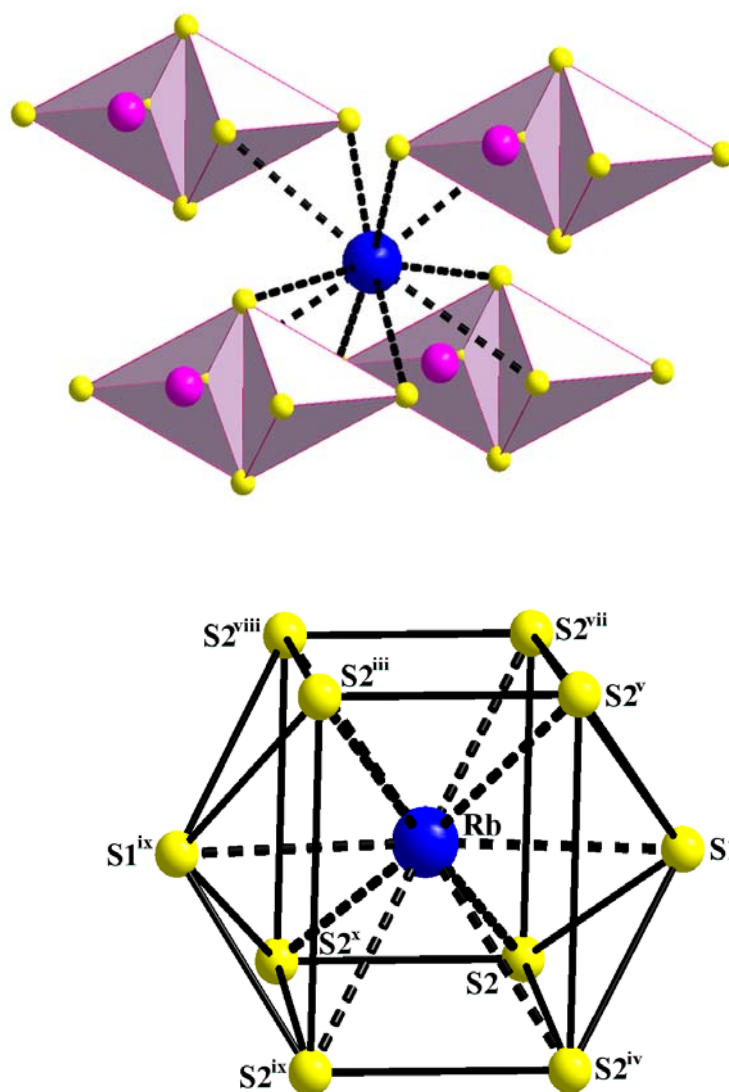


Abb. 6.1.3 Rb^+ -Koordinationspolyeder im $\text{Rb}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$.

Tabelle 6. 1.1 Kristallographische Daten und Parameter der Intensitätsmessung von $\text{Rb}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Summenformel	$\text{P}_2\text{S}_6\text{Rb}_2$
Molmasse / g mol^{-1}	325,37
Messtemperatur / K	223(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Immm</i>
Gitterparameter a / pm	848,5(3)
b / pm	695,3(3)
c / pm	925,9(3)
Zellvolumen V_{EZ} / 10^6 pm^3	546,2(3)
Formeleinheiten pro EZ	2
Dichte (berechnet) / g cm^{-3}	2,59
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	10,2
$F(000)$	400
θ - Meßbereich / °	2,0 – 26,0
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-8 \leq k \leq 8$ $-11 \leq l \leq 11$
Anzahl der gemessenen Reflexe	5013
Anzahl der unabhängigen Reflexe	3366
R_{int}	0,0997
Anzahl der freien Parameter	78
Extinktionskoeffizient	0,004(2)
$R1$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,0566
$wR2$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,0876
$R1$ (alle Daten)	0,0579
$wR2$ (alle Daten)	0,0987
Goodness-of-Fit (F^2)	1,124
Restelektronendichte ($\text{e}^-/\text{\AA}^3$)	2,462 / –1,903

Tabelle 6.1.2 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Rb₂P₂S₆.

P – S(1)	213,9(2)	Rb – S(1)	350,9(1)
P – S(1) ⁱ	213,9(2)	Rb – S(1) ^{ix}	350,9(1)
P – S(2) ^{iv}	197,3(2)	Rb – S(2) ⁱⁱⁱ	352,1(2)
P – S(2) ^v	197,3(2)	Rb – S(2) ^v	352,1(2)
P – S(2) ^{vi}	197,3(2)	Rb – S(2) ^{vii}	352,1(2)
P – S(2) ^{xii}	197,3(2)	Rb – S(2) ^{viii}	352,1(2)
P – P ⁱ	293,7(1)	Rb – S(2)	352,1(2)
S(1) – S(2) ^{iv}	338,1(1)	Rb – S(2) ^{iv}	352,1(2)
S(2) ^{iv} – S(2) ^{vi}	338,6(1)	Rb – S(2) ^x	366,6(2)
S(1) – P – S(2) ^{iv}	110,7(1)	Rb – S(2) ^{xi}	366,6(2)
S(2) ^{iv} – P – S(2) ^{vi}	118,2(1)		
S(2) – P – S(2) ⁱ	91,1(1)		

i) $-x+1, -y, z$; ii) $x, -y, -z$; iii) $x+1/2, y+1/2, z-1/2$; iv) $x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$; v) $-x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; vi) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; vii) $-x, y, -z$; viii) $x, -y+1, -z$; ix) $x, y+1, z$; x) $-x, -y+1, z$; xi) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$; xii) $x+1/2, y-1/2, z-1/2$.

6.1.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

In Abb. 6.1.4 ist das FIR/IR- und Ramanspektrum des kristallinen Rb₂[P₂S₆] gezeigt. Tab. 6.1.3 enthält die Schwingungsfrequenzen (cm⁻¹) mit Intensitätsangaben und deren Zuordnung.

In der Verbindung liegen diskrete [P₂S₆]²⁻-Ionen mit D_{2h}-Symmetrie als schwingungsspektroskopisch relevante Baueinheiten vor. Die Schwingungsanalyse dafür ergibt

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{D}_{2\text{h}}) = 4 \text{ A}_g + \text{A}_u + 2 \text{ B}_{1g} + 3 \text{ B}_{1u} + 2 \text{ B}_{2g} + 2 \text{ B}_{2u} + \text{B}_{3g} + 3 \text{ B}_{3u},$$

wobei die geraden Spezies Raman-aktiv und die ungeraden (außer der inaktiven A_u-Schwingung) IR-aktiv sind. Für die zentrosymmetrische Baugruppe gilt das Alternativverbot.

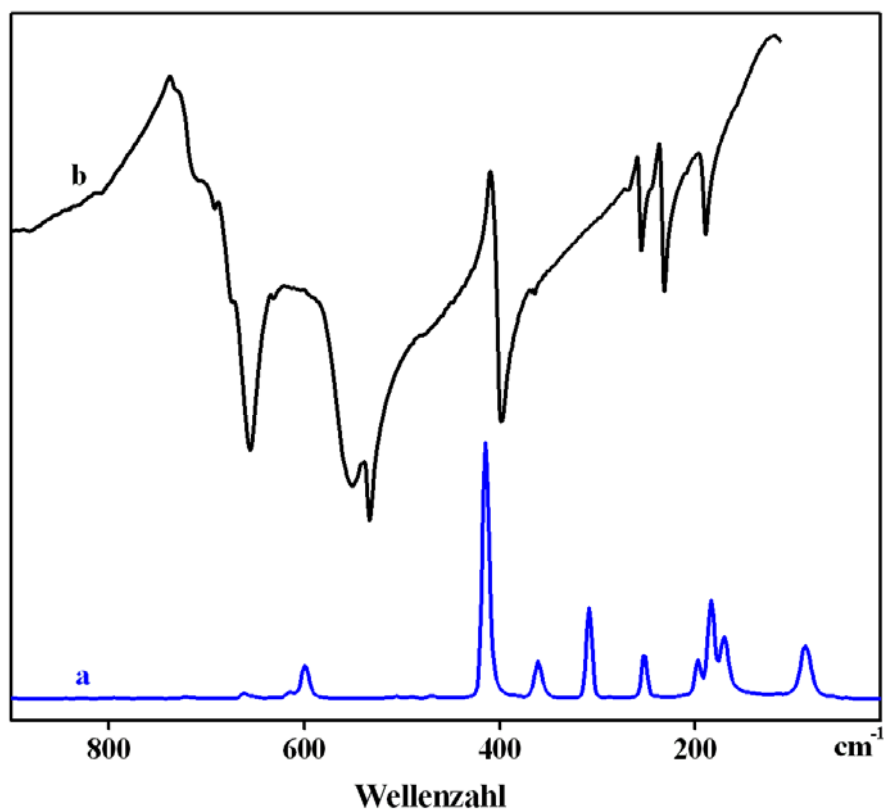


Abb. 6.1.4 RT-FT-Raman (a // $\lambda_{\text{exc.}} = 1064 \text{ nm}$) und FT-IR (b) Spektren des $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anions in kristallinem $\text{Rb}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$ (Raman, intensity in arbitrary units; IR, Transmittance).

Tabelle 6.1.3 Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) mit Intensitätsangaben und Zuordnung gemäß der D_{2h} -Symmetrie von $\text{Rb}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$.

Raman	IR	Zuordnung D_{2h}
	711 vv	
	693, 674 vv	Kombination?
	656 vs	$\nu_8 / B_{1u}, \nu_{as} \text{PS}_2$
662 vv		$\nu_{11} / B_{2g}, \nu_{as} \text{PS}_2$
613 vv		Kombination?
599 w-m		$\nu_1 / A_g, \nu_s \text{PS}_2$
	551 s, br	$\nu_{16} / B_{3u}, \nu_{as} \text{PS}_2$
	533 m	$\nu_{13} / B_{2u}, \nu_{\text{Ring}}$
490 vv		Kombination?
415 vvs		$\nu_2 / A_g, \nu_{\text{Ring}}$
	398 vs	$\nu_{17} / B_{3u}, \nu_{\text{Ring}}$
361 m	367, 364 vv	$\nu_6 / B_{1g}, \nu_{\text{Ring}}$
309 s		$\nu_3 / A_g, \delta_{\text{Ring}}$
281 vv	271 vv	
	258 m	$\nu_{18} / B_{3u}, \tau_{\text{Ring}}$
252 m	248 vv	$\nu_7 / B_{1g}, \delta \text{PS}_2$
	235 s	$\nu_9 / B_{1u}, \delta \text{PS}_t\text{S}_b$
205 vv	213 vv	
197 w-m		$\nu_{12} / B_{2g}, \delta \text{PS}_2$
	194 m	ν_{14} / B_{2u}
184 vs		$\nu_{15} / B_{3g}, \delta \text{PS}_2$
171 s		$\nu_4 / A_g, \delta_{\text{Ring}}$
87 vs		Gitterschwingungen
50 vv		Gitterschwingungen
37 vv		Gitterschwingungen

s: strong, m: medium, w: weak, v: very, sh: shoulder, br: broad.

6.2 Kronenether-Komplexe der Alkalimetallhexathiodiphosphate(V)

$[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Na}(\text{15-Krone-5})]_2[\text{P}_2\text{S}_6]$, $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ und $[\text{Rb}(\text{18-Krone-6})]_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$

6.2.1 Problemstellung

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, sind die Alkalimetallhexathiodiphosphate(V), $\text{M}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$) strukturell und schwingungsspektroskopisch untersucht [31, 29]. Das Natriumhexathiodiphosphat(V), $\text{Na}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$, ist schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Im Rahmen dieser Arbeit zu neuartigen Alkalimetallthiophosphat-Komplexen haben sich die Alkalimetallhexathiodiphosphate(V) als wertvolle Synthese-Reagenzien zur Einführung des $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anions herausgestellt. Hier wird über einige neue Verbindungen der Alkalimetallthiophosphate mit den makrozyklischen Polyethern 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6 vom Typ $[\text{M}(\text{Krone})]_2[\text{P}_2\text{S}_6](\text{CH}_3\text{CN})_n$ berichtet.

8.2.2 Darstellung und Eigenschaften

Die neuen Hexathiodiphosphate(V), $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Na}(\text{15-Krone-5})]_2[\text{P}_2\text{S}_6]$, $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ und $[\text{Rb}(\text{18-Krone-6})]_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$, wurden aus $\text{M}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) mit Kronenethern in absolutiertem Acetonitril dargestellt. Die entstandenen gelben Lösungen wurden unter Stickstoff- und Feuchtigkeitsausschluss stehengelassen. Nach einiger Zeit kristallisierten gelbe Kristalle aus den Lösungen aus.

6.2.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die wichtigsten kristallographischen Daten sind in Tabelle 6.2.1 zusammengestellt. Einzelheiten zur Datensammlung sowie die Lageparameter und die thermischen Auslenkungsparameter sind bereits publiziert [58-62].

$[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]_2 [\text{P}_2\text{S}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**1**) kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P4_2/mbc$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur enthält diskrete Natrium-Kronenether-Sandwich-Kationen, $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]^+$, die alternierend in Schichten sind mit denen der $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Ionen mit D_{2h} -Symmetrie und statistisch fehlgeordneten CH_3CN -Molekülen (Abb. 6.2.1).

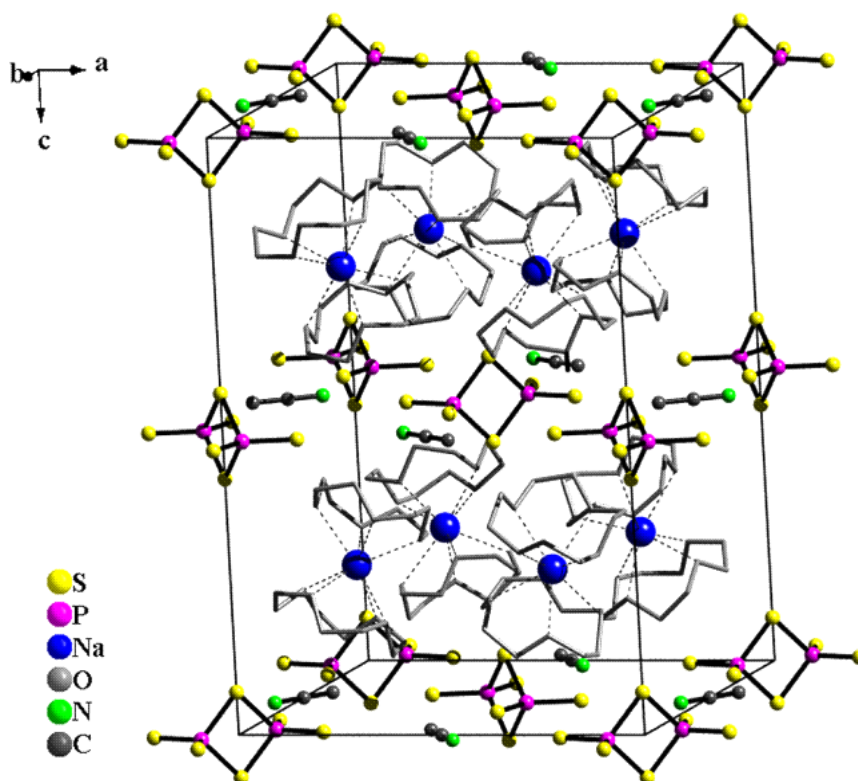


Abb. 6.2.1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2][\text{P}_2\text{S}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**1**) entlang $[010]$.

Die Schichten zwischen Natrium-Kronenether-Kationen und den $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Ionen mit statistisch fehlgeordneten CH_3CN -Molekülen haben einen Abstand von 380,1 pm. Die Acetonitrilmoleküle liegen zwischen den $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Schichten entlang der c -Richtung. Die Natrium-Kronenether-Kationen zeigen keine Wechselwirkungen mit den $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Ionen, die auch als “nackte” Anionen angesehen werden können. Natrium wird durch acht Sauerstoffatome von zwei Kronenethermolekülen in Form eines quadratischen Antiprismas koordiniert, mit Na – O-Abständen von 244,3 bis 258,3 pm. Der Abstand von der durch die Sauerstoffatome der 12-Krone-4 aufgespannten Ebene beträgt 153,6 pm (Abb. 6.2.2 und Tab. 6.2.2).

Tabelle 6.2.1 Kristallographische Daten und Parameter der Intensitätsmessung von **1-4**.

	1	2	3	4
Summenformel	C ₃₄ H ₆₇ NO ₁₆ S ₆ P ₂ Na ₂	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ S ₃ PNa	C ₁₄ H ₂₇ NO ₆ S ₃ PK	C ₁₄ H ₂₇ NO ₆ S ₃ PRb
Molmasse / g mol ⁻¹	1045,31	370,40	471,62	517,98
Messtemperatur / K	223(2)	223(2)	223(2)	223(2)
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 4 ₂ / <i>mbc</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterparameter <i>a</i> / pm	1518,4(1)	1036,1(1)	830,7(8)	822,6(1)
<i>b</i> / pm	1518,4(1)	1233,1(2)	1707,0(2)	1710,5(2)
<i>c</i> / pm	2140,9(2)	1376,1(2)	1617,6(2)	1659,0(2)
β / °	90,00	99,90(1)	95,57(1)	95,52(1)
Zellvolumen <i>V</i> _{EZ} / 10 ⁶ pm ³	4935,6(6)	1731,9(4)	2283,0(4)	2323,5(4)
Formeleinheiten pro EZ	4	4	4	4
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	1,401	1,421	1,372	1,481
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0,422	0,557	0,604	2,496
<i>F</i> (000)	2200	776	992	1064
θ - Meßbereich / °	2,0 – 26,0	1,0 – 26,37	1,0 – 27,0	1,0 – 25,0
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18$ $-18 \leq k \leq 18$ $-26 \leq l \leq 26$	$-12 \leq h \leq 12$ $-15 \leq k \leq 15$ $-17 \leq l \leq 17$	$-9 \leq h \leq 10$ $-21 \leq k \leq 21$ $-20 \leq l \leq 20$	$-9 \leq h \leq 9$ $-20 \leq k \leq 20$ $-19 \leq l \leq 19$
Anzahl der gemess. Reflexe	49361	35109	27487	24378
Anzahl der unab. Reflexe	3424	3531	4901	4107
<i>R</i> _{int}	0,0974	0,0763	0,0774	0,0931
Anzahl der freien Parameter	211	261	343	344
Extinktionskoeffizient	0,00125(2)	0,00255(2)	0,00046(2)	0,0022(4)
<i>R</i> 1 (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0,0474	0,0448	0,0488	0,0530
w <i>R</i> 2 (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0,0760	0,0806	0,0832	0,0960
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0,0671	0,0680	0,0779	0,0729
w <i>R</i> 2 (alle Daten)	0,0809	0,0874	0,0898	0,1020
Goodness-of-Fit (<i>F</i> ²)	1,198	1,096	1,100	1,174
Restelektronendichte (e ⁻ /Å ³)	0,199 / -0,187	0,318 / -0,298	0,317 / -0,355	0,930 / -0,565

Das $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]^+$ - Ion ist schon gelegentlich in der Literatur beschrieben worden und weist immer einen sehr ähnlichen Aufbau auf [63-65].

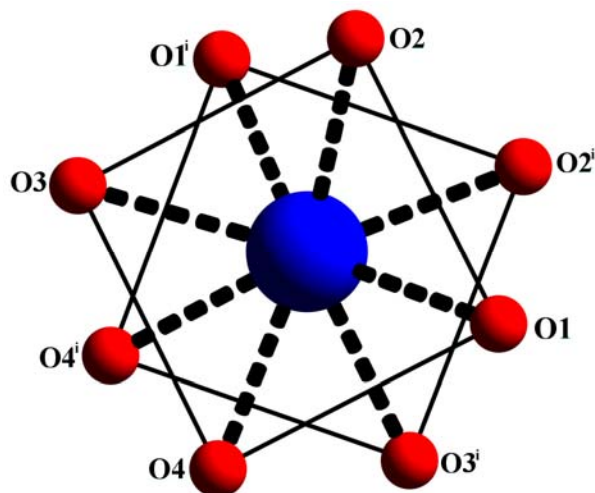


Abb. 6.2.2: Na-Koordination in $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]_2 [\text{P}_2\text{S}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

In den Komplexen **2**, **3** und **4** werden Wechselwirkungen zwischen dem Alkalimetallkation und dem Hexathiodiphosphat-Anion beobachtet. Die Kristallstrukturen von **2**, **3** und **4** bestehen aus $[\text{Na}(\text{15-Krone-5})]$ -Kationen und $[\text{P}_2\text{S}_6]$ -Anionen in **2**, $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]$ - (in **3**) und $[\text{Rb}(\text{18-Krone-6})]$ -Kationen (in **4**), $[\text{P}_2\text{S}_6]$ -Anionen und CH_3CN -Molekülen, wobei die Komplexe **3** und **4** isotyp sind (Abb. 6.2.3 und 6.2.4).

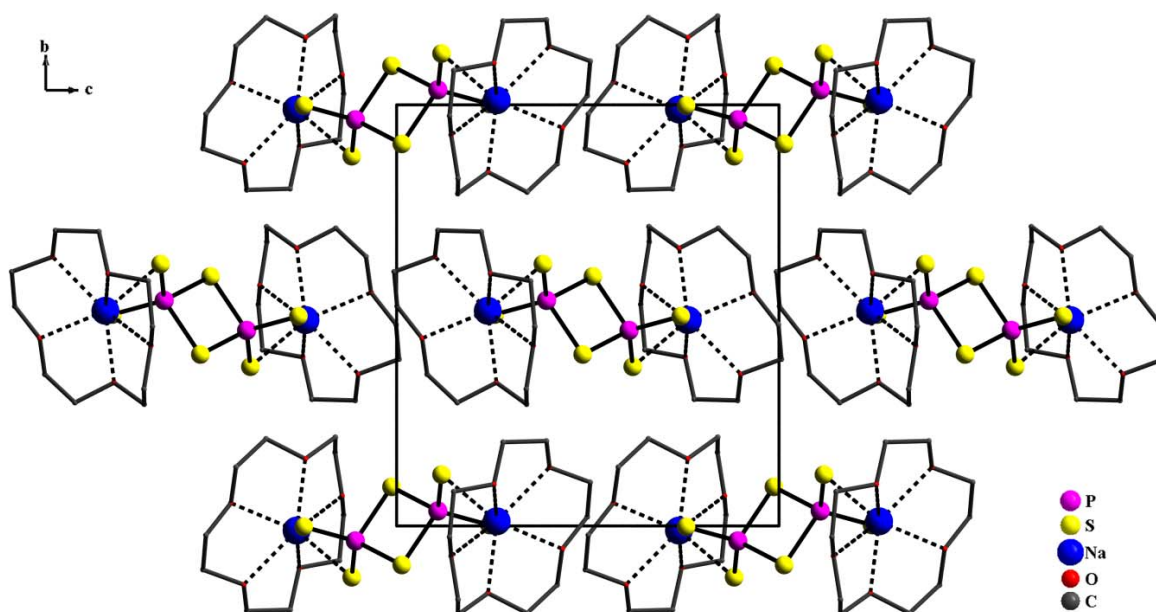


Abb. 6.2.3 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Na}(\text{15-Krone-5})]_2 [\text{P}_2\text{S}_6]$ entlang [100].

Tabelle 6.2.2 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **1- 4**.

[Na(12-Krone-4)₂]₂[P₂S₆] · CH₃CN (1)			
P – S(1)	196,1(1)	S(1) – P – S(2)	110,7(1)
P – S(2), S(2) ⁱ	214,4(1)	S(1) – P – S(2) ⁱ	111,7(1)
P – S(3),	196,5(1)	S(1) – P – S(3)	117,6(1)
P – P ⁱ	300,2(1)	S(2) – P – S(2) ⁱ	91,1(1)
S(1) – S(2)	339,9(1)	S(2) – P – S(3)	110,8(1)
S(1) – S(3)	335,9(2)	S(3) – P – S(2) ⁱ	110,8(1)
S(3) – S(2) ⁱ	338,5(2)	P – S(2) – P ⁱ	88,9(1)
S(2) – S(2) ⁱ	306,1(2)		
Na – O(1), O(1) ⁱ	244,3(2)	Na – O(3), O(3) ⁱ	255,3(2)
Na – O(4), O(4) ⁱ	247,1(2)	Na – O(2), O(2) ⁱ	258,3(2)
[Na(15-Krone-5)]₂[P₂S₆] (2)			
P – S(1)	195,7(1)	S(1) – P – S(2)	117,5(1)
P – S(2)	197,4(1)	S(1) – P – S(3)	112,9(1)
P – S(3),	214,4(1)	S(2) – P – S(3)	109,0(1)
P – S(3) ⁱⁱ	213,1(1)	S(1) – P – S(3) ⁱⁱ	111,2(1)
P – P ⁱⁱ	298,0(1)	S(2) – P – S(3) ⁱⁱ	111,7(1)
S(1) – S(2)	336,1(1)	S(3) – P – S(3) ⁱⁱ	91,6(1)
S(1) – S(3)	341,9(1)	P – S(3) – P ⁱⁱ	88,4(1)
S(2) – S(3) ⁱⁱ	339,8(1)		
S(3) – S(3) ⁱⁱ	306,6(2)		
Na – O(3)	235,4(2)	Na – O(1)	240,9(2)
Na – O(5)	240,3(3)	Na – O(4)	243,9(2)
Na – O(2)	240,6(2)	Na – S(2)	277,9(1)
[K(18-Krone-6)]₂[P₂S₆] · 2 CH₃CN (3)			
P – S(1)	195,9(1)	S(1) – P – S(2)	116,7(1)
P – S(2)	196,6(1)	S(1) – P – S(3)	111,7(1)
P – S(3)	214,0(1)	S(2) – P – S(3)	110,9(1)
P – S(3) ⁱⁱⁱ	214,4(1)	S(1) – P – S(3) ⁱⁱⁱ	111,3(1)
P – P ⁱⁱⁱ	297,8(1)	S(2) – P – S(3) ⁱⁱⁱ	111,8(1)
S(1) – S(2)	334,2(1)	S(3) – P – S(3) ⁱⁱⁱ	91,9(1)

Fortsetzung **Tab. 6.2.2**

P – S(3)	214,0(1)	S(2) – P – S(3)	110,9(1)
P – S(3) ⁱⁱⁱ	214,4(1)	S(1) – P – S(3) ⁱⁱⁱ	111,3(1)
P – P ⁱⁱⁱ	297,8(1)	S(2) – P – S(3) ⁱⁱⁱ	111,8(1)
S(1) – S(2)	334,2(1)	S(3) – P – S(3) ⁱⁱⁱ	91,9(1)
S(1) – S(3)	339,6(1)	P – S(3) – P ⁱⁱⁱ	88,1(1)
S(2) – S(3) ⁱⁱⁱ	340,2(1)		
S(3) – S(3) ⁱⁱⁱ	307,7(1)		
K – O(1)	281,8(2)	K – O(6)	290,8(2)
K – O(4)	287,0(2)	K – O(2)	292,6(2)
K – O(3)	287,7(2)	K – S(1)	338,2(1)
K – O(5)	289,0(2)	K – S(2)	341,8(1)

[Rb(18-Krone-6)]₂[P₂S₆] · 2 CH₃CN (4)

P – S(1)	195,9(2)	S(1) – P – S(2)	117,1(1)
P – S(2)	196,9(2)	S(1) – P – S(3)	111,5(1)
P – S(3)	214,2(2)	S(2) – P – S(3)	110,8(1)
P – S(3) ^{iv}	214,3(2)	S(1) – P – S(3) ^{iv}	111,1(1)
P – P ^{iv}	297,4(1)	S(2) – P – S(3) ^{iv}	111,6(1)
S(1) – S(2)	335,4(1)	S(3) – P – S(3) ^{iv}	92,1(1)
S(1) – S(3)	338,4(1)	P – S(3) – P ^{iv}	87,9(1)
S(2) – S(3) ^{iv}	340,3(1)		
S(3) – S(3) ^{iv}	308,5(1)		
Rb – O(5)	288,2(4)	Rb – O(6)	298,5(4)
Rb – O(3)	292,7(3)	Rb – O(4)	300,4(3)
Rb – O(1)	293,7(4)	Rb – S(1)	345,5(1)
Rb – O(2)	294,8(3)	Rb – S(2)	347,1(1)

i) –x, –y+1, –z; ii) –x+2, –y, –z; iii) –x, –y+1, –z+2; iv) –x, –y+1, –z+1.

Das Na⁺-Ion in **2** wird sechsfach von fünf Sauerstoffatomen eines Kronenetherliganden und einem Schwefelatom des [P₂S₆]²⁻-Ions koordiniert. Die Na–O-Abstände betragen 235,4 bis 243,9 pm und sind damit ähnlich lang wie in dem Komplex [Na(15-Krone-5)] [CF₃SO₃]

[66]. Der Abstand von der durch die Sauerstoffatome der 15-Krone-5 aufgespannten Ebene beträgt 71,4 pm (Abb. 6.2.4).

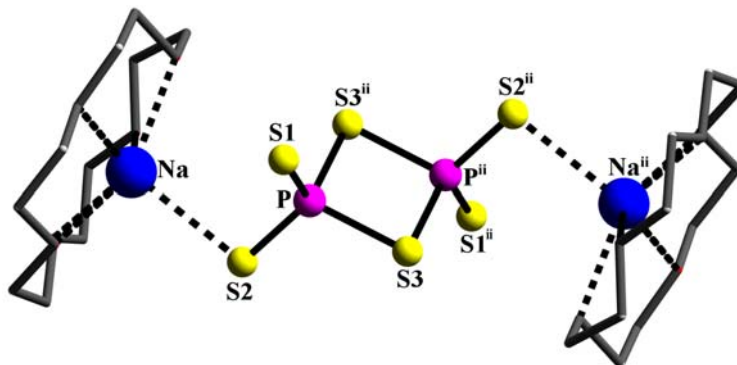


Abb. 6.2.4 Darstellung des Komplexes $[\text{Na}(\text{15-Krone-5})]_2 [\text{P}_2\text{S}_6]$ in **2**.

In $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**3**) und $[\text{Rb}(\text{18-Krone-6})]_2 [\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**4**) werden beide M^+ -Ionen ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}$) jeweils sechsfach von den 18-Krone-6-Liganden und zwei Schwefelatomen des $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anions koordiniert (Abb. 6.2.5, Abb. 6.2.6 und Abb. 6.2.7).

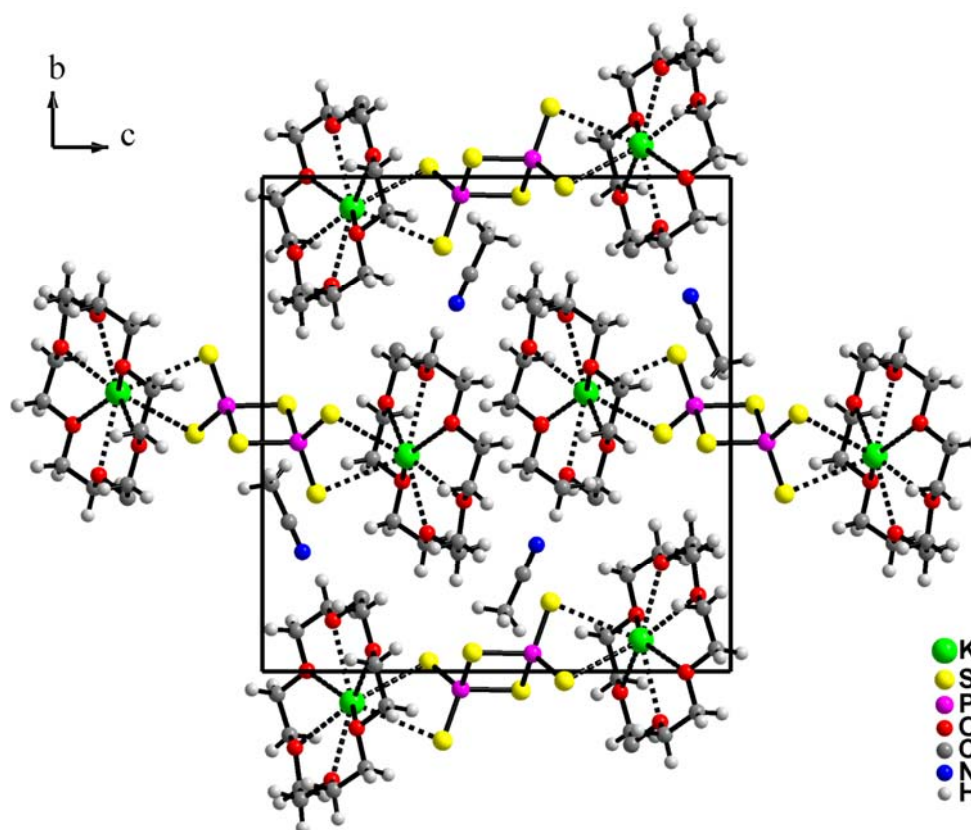


Abb. 6.2.5 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ entlang $[100]$ in **3**.

In den beiden Komplexen **3** und **4** befindet sich das Alkalimetall-Kation (K^+ und Rb^+) auf Grund der größeren Ionenradien deutlich außerhalb der O_6 -Ebene der 18-Krone-6 (**3**: 31,3 pm und **4**: 89,6 pm). Für 18-Krone-6 in **3** und **4** wird eine pseudo- D_{3d} -symmetrische Konformation beobachtet [67], mit normalen Bindungslängen und -winkeln und den sechs Sauerstoffatomen in trigonal-antiprismatischer Anordnung.

Als strukturbestimmendes Merkmal der **1-4**-Verbindungen kann das $[P_2S_6]^{2-}$ -Ion betrachtet werden. Bindungslängen und -winkel der $[P_2S_6]^{2-}$ -Einheit sind vergleichbar mit jenen in $K_2[P_2S_6]$, $Cs_2[P_2S_6]$ und $Rb_2[P_2S_6]$.

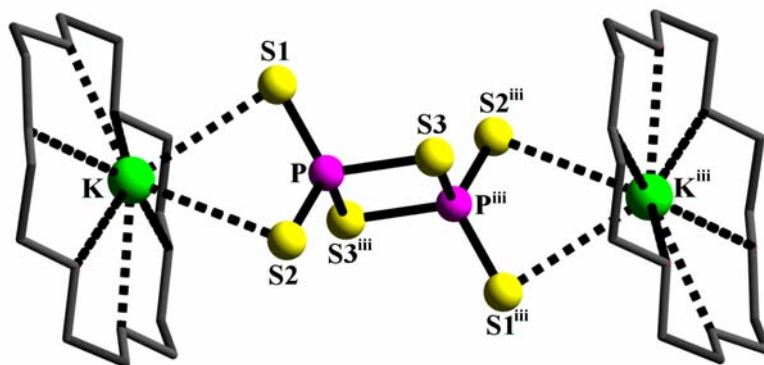


Abb. 6.2.6 Koordination des $[P_2S_6]^{2-}$ -Ions in $[K(18\text{-Krone-6})]_2[P_2S_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ in **3**.

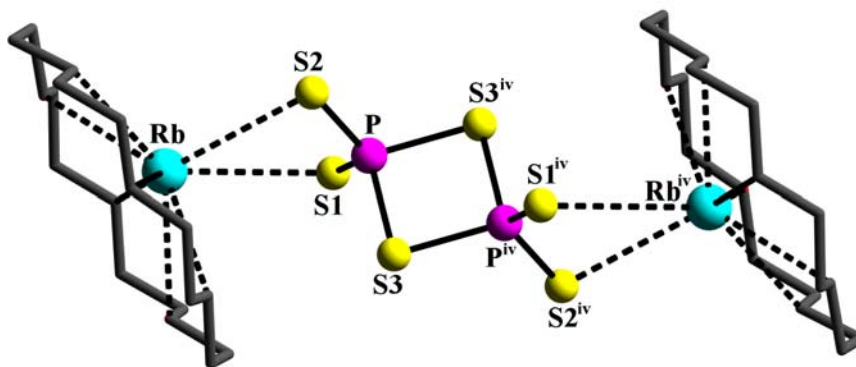


Abb. 6.2.7 Koordination des $[P_2S_6]^{2-}$ -Ions in $[Rb(18\text{-Krone-6})]_2[P_2S_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ in **4**.

6.2.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Sowohl im FIR-Bereich als auch im Raman-Spektrum erscheinen die wesentlichen Banden relativ lagekonstant. Zwar sind einzelne Moden in den jeweiligen Spektren um einige

Wellenzahlen versetzt zu beobachten, aber die generellen Bandenlagen und -intensitäten sprechen für die Vergleichbarkeit der jeweiligen Struktur des schwingenden Anions. Die schwingungsspektroskopisch relevante Struktureinheit ist die $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Gruppierung mit D_{2h} -Symmetrie (Abb. 6.2.8 und Tab. 6.2.3).

Wenn man das Verhalten der ν_6 (B_{1g})-Schwingung vergleicht, dann variiert sie im Bereich von 364 cm^{-1} für **1**, 363 cm^{-1} für **2**, 359 cm^{-1} für **3** bis 352 cm^{-1} für **4** und scheint damit offenbar auch von der Größe und der Umgebung des Kations beeinflusst zu sein.

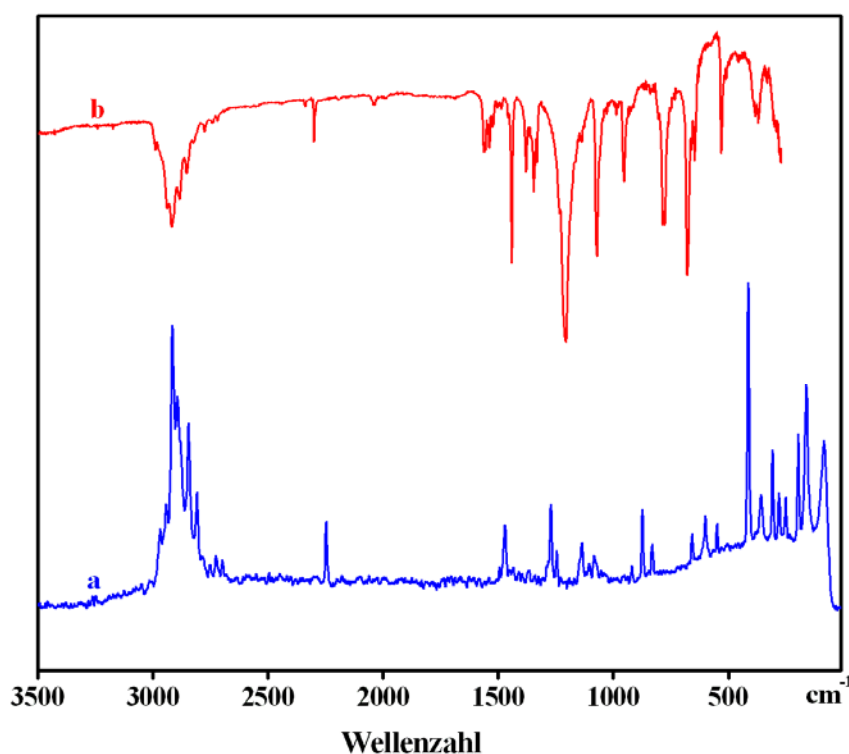


Abb.6.2.8 Raumtemperatur FT-Raman-(a // $\lambda_{\text{exc.}} = 1064\text{ nm}$) und FT-IR-Spektren (b) des kristallinen $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 2\text{ CH}_3\text{CN}$ (**3**) (Raman, intensity in arbitrary units; IR, Transmittance).

Tabelle 6.2.3 Schwingungsfrequenzen (cm⁻¹) mit Intensitätsangaben und Zuordnung gemäß der D_{2h}-Symmetrie von **1-4**.

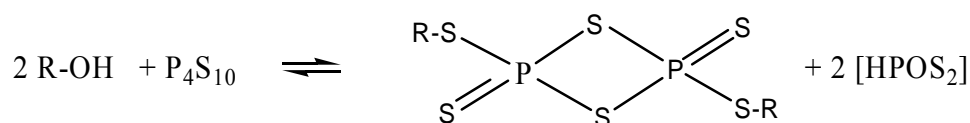
1		2		3		4		Zuordnung
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
	661 vs		660 vs		664 vs		662 vs	$\nu_8/B_{1u}, \nu_{as}PS_2$
	645 vs		645 vvw	658 w	655 vs	656 w	653 vs	$\nu_{11}/B_{2g}, \nu_{as}PS_2$
600 m		605 w-m		600 m		601 m		$\nu_1/A_g, \nu_s PS_2$
555 vvw		550 vvw		553 w	554 vs	552 w	551 vvs	$\nu_{16}/B_{3u}, \nu_{as}PS_2$
	543 vs		542 vvs		533 vw		529 vvw	$\nu_{13}/B_{2u}, \nu_{Ring}$
492 vw	514 vw	490 vw	512 vvw		520 vw		519 vvw	Komb.?, Krone
411 vs	414 vw	409 vs	413 vvw	414 vs	416 vw	412 vs	414 vvw	$\nu_2/A_g, \nu_{Ring}$
391 vvw	398 vs	390 vvw	396 vvs		398 vs		396 vvs	$\nu_{17}/B_{3u}, \nu_{Ring}$
374 vw	375 w			385 vw	384 vw	383 vw	381 vw	[CH ₃ CN]
364 vvw		363 vvw		359 m		359 m		$\nu_6/B_{1g}, \nu_{Ring}$
348 m	320 vw	349 m	320 vw		321 w		320 w	Krone
303 m-s		302 m-s		308 s		305 s		$\nu_3/A_g, \nu_{Ring}$
281 vw		280 vw		280 m	280 vw	280 m	280 vvw	Me-O(Krone)
268 vvw		266 vvw						$\nu_{18}/B_{3u}, \tau_{Ring}$
253 m	252 vw,	252 w-m	251 vw,	252 m	252 vw	250 m	251 vw	$\nu_7/B_{3u}, \delta PS_2$
	243 w		242 w		243 w		241 w	Me-O(Krone)
219 vvw	229 w	217 vvw	228 w	243 vw	230 m	241 vw	229 -m	$\nu_9/B_{1u}, \delta PS_2S_b$
193 m		197 w-m		197 s	199 vw	196 s	198 vvw	$\nu_{12}/B_{2g}, \delta PS_2$
	192 w		191 w		190 w		190 w	ν_{14}/B_{2u}
172 vvw		171 vvw		162 vs		161 vs		$\nu_{15}/B_{3g}, \delta PS_2$
157 vs		156 vs			156 vw		155 vvw	$\nu_4/A_g, \delta_{Ring}$
131 vvw		130 vvw	131 vw	125 vw	132 vw	124 vw	130 vw	Gitterschwing.
117 vvw		116 vvw						Krone
87 vvw		89 vvw		86 s	90 m	85 s	86 m	Gitterschwing.

s: strong, m: medium, w: weak, v: very, sh: shoulder, br: broad

6.3 Bis(N-butyl-N-methylpyrrolidinium)hexathiodiphosphat(V), [BMP]₂[P₂S₆]

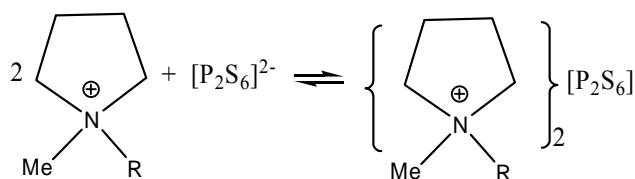
6.3.1 Problemstellung

Davy-Reagenzien, (RS₂)P₂S₄, die als Dithioester der hypothetischen Hexathiometadiphosphorsäure H₂P₂S₆ angesehen werden können, sind in Bezug auf ihre Strukturen und Schwingungsspektren vergleichbar mit den Hexathiodiphosphaten(V) [68-72].



Eine mögliche Anwendung für Alkalimetallhexathiodiphosphate (V) besteht in der Umsetzung mit einigen ionischen Flüssigkeiten, die unterschiedliche Kation- und Anion-Zusammensetzung haben. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden grundlegende Themenbereiche auf dem Gebiet der funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten bearbeitet. Ionische Flüssigkeiten sind nach einer allgemeinen Definition Salze mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C. RT-ILs (room temperature ionic liquids) sind selbst bei Raumtemperatur flüssig [73-76]. Diese neue und wachsende Klasse von Verbindungen (zumeist organischer) Salze erfährt derzeit steigendes Interesse als grüne Solvenzien für die Organokatalyse und –synthese, für elektrochemische Anwendungen und zur Trennung von z.B. *f*-Elementen [77-84]. Einer der großen Vorteile ionischer Flüssigkeiten besteht darin, dass viele physikalische und chemische Eigenschaften über die Wahl der Kation-Anion-Kombination gesteuert werden können.

Das Zielprodukt sollte eine ionische Verbindung darstellen, die als Kation das Kation der verwendeten ionischen Flüssigkeit und als Anion das Hexathiodiphosphat(V) trägt. Einkristalle von [BMP]₂[P₂S₆] (BMP = N-Butyl-N-methylpyrrolidinium) sind ein Beispiel inwieweit durch das Kation die Verbindungsbildung in ionischen Flüssigkeiten gesteuert werden kann.



6.3.2 Darstellung und Eigenschaften

Natriumhexathiodiphosphat(V), $\text{Na}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$, wurde unter inerten Bedingungen fein verrieben und in eine Schlenkapparatur gegeben. Anschließend wurde N-Butyl-N-methylpyrrolidiniumtrifluormethansulfonat, $[\text{BMP}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 350 °C erhitzt, bis eine klare gelbliche Lösung entstand. Nach einer Woche kristallisierten bei Raumtemperatur gelbe würfelförmige Kristalle von Bis(N-butyl-N-methylpyrrolidinium)hexathiodiphosphat(V) aus.

6.3.3 Röntgenographische Untersuchungen

$[\text{BMP}]_2[\text{P}_2\text{S}_6]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Kristallstruktur besteht aus diskreten N-Butyl-N-methylpyrrolidinium-Kationen und Hexathiodiphosphat(V)-Anionen, die in Schichten alternierend angeordnet sind (Abb. 6.3.1 und Tabelle 6.3.1).

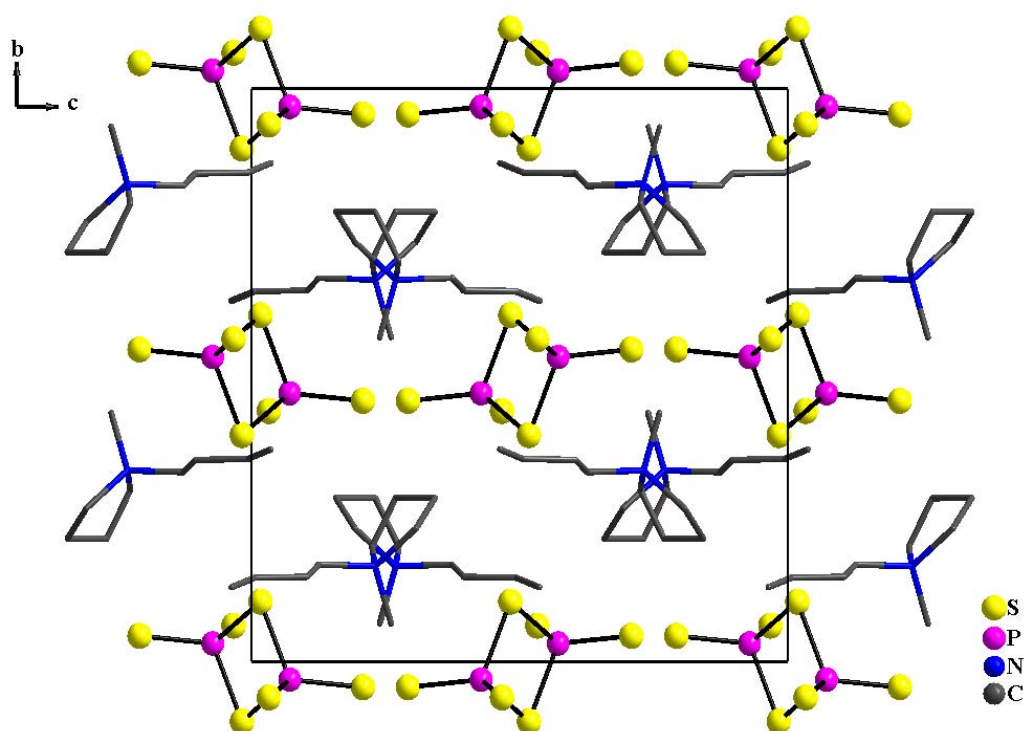


Abb. 6.3.1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{BMP}]_2[\text{P}_2\text{S}_6]$ entlang $[100]$.

Das N-Butyl-N-methylpyrrolidinium-Kation ist nicht planar und über zwei Positionen fehlgeordnet (im C(4)-Atom des Ringes und in C(9), C(10) der Butyl-Kette). Der N-butyl-N-methylpyrrolidinium-Ring könnte entweder eine *envelope*- oder *twist*-Konformation haben. Der $[\text{BMP}]^+$ -Ion besitzt mit vier Atomen in einer Ebene und einem weit herausragenden Atom die *envelope*-Konformation (Torsionwinkel: C(3)–C(2)–N(1)–C(7) 114,85 und C(3)–C(2)–N(1)–C(7) 134,81°). Der Butyl-Rest ist in *trans*-Stellung zum Ring (Abb. 6.3.2, 6.3.3 und Tab. 6.3.2). Wasserstoffbrücken zwischen $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen und Pyrrolidin-Kationen wurden nicht gefunden.

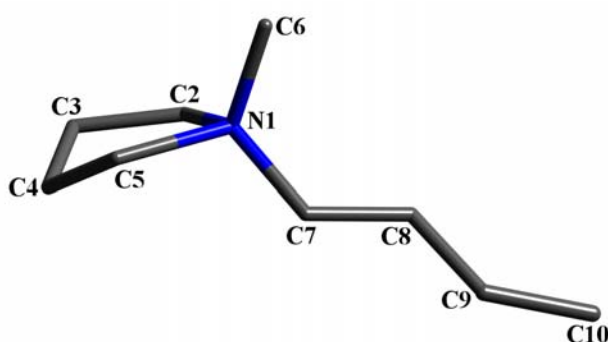


Abb. 6.3.2 *Envelope*-Konformation vom Pyrrolidin-Ring.

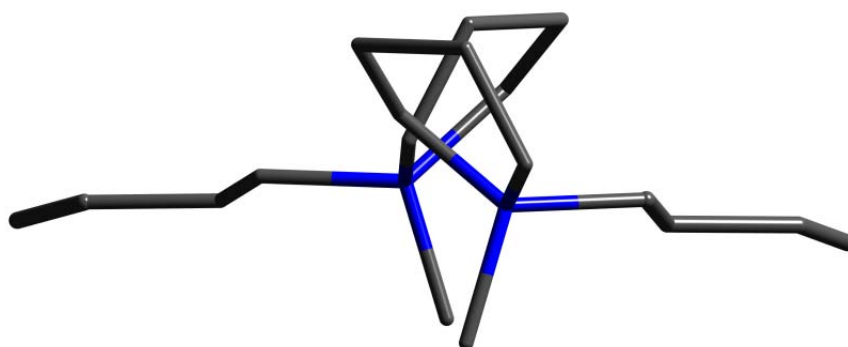


Abb. 6.3.3 Pyrrolidin-Kationen in $[\text{BMP}]_2[\text{P}_2\text{S}_6]$.

Das $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Ion kann als strukturbestimmendes Merkmal der Verbindung betrachtet werden. Die Phosphoratome sind von vier Schwefelatomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Jeweils zwei solche PS_4 -Tetraeder sind über eine gemeinsame Kante zu zweikernigen $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen verknüpft mit P–S-Abständen von 195,6 bis 214,4 pm und P–S-Bindungswinkel von 111,2 bis 117,3° (Tabelle 6.3.2). Diese Bindungslängen und -winkel der $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Einheit sind vergleichbar mit jenen in $\text{K}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$, $\text{Cs}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$ [29] und $\text{Rb}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$ [55, 56].

Tabelle 6.3.1 Kristallographische Daten und Parameter der Intensitätsmessung von [BMP]₂[P₂S₆].

Summenformel	C ₉ H ₂₀ NS ₆ P ₂
Molmasse / g mol ⁻¹	396,36
Messtemperatur / K	223(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Gitterparameter <i>a</i> / pm	1423,0(2)
<i>b</i> / pm	1395,9(1)
<i>c</i> / pm	1367,8(2)
Zellvolumen <i>V</i> _{EZ} / 10 ⁶ pm ³	2771,3(2)
Formeleinheiten pro EZ	8
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	0,267
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0,176
<i>F</i> (000)	222
θ - Meßbereich / °	1,00 – 25,00
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-10 \leq k \leq 10$ $-17 \leq l \leq 18$
Anzahl der gemessenen Reflexe	29668
Anzahl der unabhängigen Reflexe	5622
<i>R</i> _{int}	0,1032
Anzahl der freien Parameter	277
Extinktionskoeffizient	0,0003(2)
<i>R</i> 1 (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0,0837
w <i>R</i> 2 (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0,1373
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0,1214
w <i>R</i> 2 (alle Daten)	0,1608
Goodness-of-fit (<i>F</i> ²)	1,110
Restelektronendichte (e ⁻ /Å ³)	0,232 / -0,421

Tabelle 6.3.2 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in [BMP]₂[P₂S₆].

N(1)–C(2)	148,5(1)	N(1)–C(2)–C(3)	109,21(1)
C(2)–C(3)	104,1(1)	C(2)–C(3)–C(4)	108,25(1)
C(3)–C(4)	148,1(1)	C(3)–C(4)–C(5)	109,22(1)
C(4)–C(5)	133,1(1)	C(4)–C(5)–N(1)	102,00(1)
N(1)–C(5)	146,3(1)	C(5)–N(1)–C(2)	100,17(1)
P–S(1)	195,6(1)	P–S(3)	214,0(1)
P–S(2)	196,2(1)	P–S(3) ⁱ	214,0(1)
S(1)–P(1)–S(2)	117,34(2)	S(3)–P(2)–S(3) ⁱ	91,25(2)
S(1)–P(1)–S(3)	111,18(2)	S(1)–P(2)–S(3) ⁱ	111,60(2)
S(2)–P(1)–S(3)	111,85(2)	S(2)–P(2)–S(3) ⁱ	110,67(2)

i) –x, y-1/2, –z+1/2.

6.3.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Im Vergleich zum Hexathiodiphosphat(V)-Anion müssen für das hier vorgestellte bis(1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium)hexathiodiphosphat(V), [BMP]₂[P₂S₆], bedingt durch die zwei [BMP]-Gruppen zusätzlich 84 optisch aktive Schwingungen erwartet werden, die bereits in diesem Molekül eine sinnvolle Schwingungszuordnung erschweren. Da die Mehrzahl der C–H-, C–N- und C–C-Valenz- und Deformationsschwingungen in höheren Wellenzahlenbereichen zu erwarten sind, ermöglicht der direkte Vergleich des [BMP]₂[P₂S₆] mit einem Hexathiodiphosphat(V) ein vereinfachtes Modell für eine Schwingungsanalyse.

In der Verbindung liegen somit diskrete [P₂S₆]^{2–}-Ionen mit D_{2h}-Symmetrie als schwingungsspektroskopisch relevante Baueinheiten vor. Die Schwingungsanalyse dafür ergibt:

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{D}_{2\text{h}}) = 4 A_g + A_u + 2 B_{1g} + 3 B_{1u} + 2 B_{2g} + 2 B_{2u} + B_{3g} + 3 B_{3u},$$

wobei die geraden Rassen Raman-aktiv und die ungeraden (außer der inaktiven A_u-Schwingung) IR-aktiv sind. Für die zentrosymmetrische Baugruppe gilt das Alternativverbot (Abb. 6.3.3).

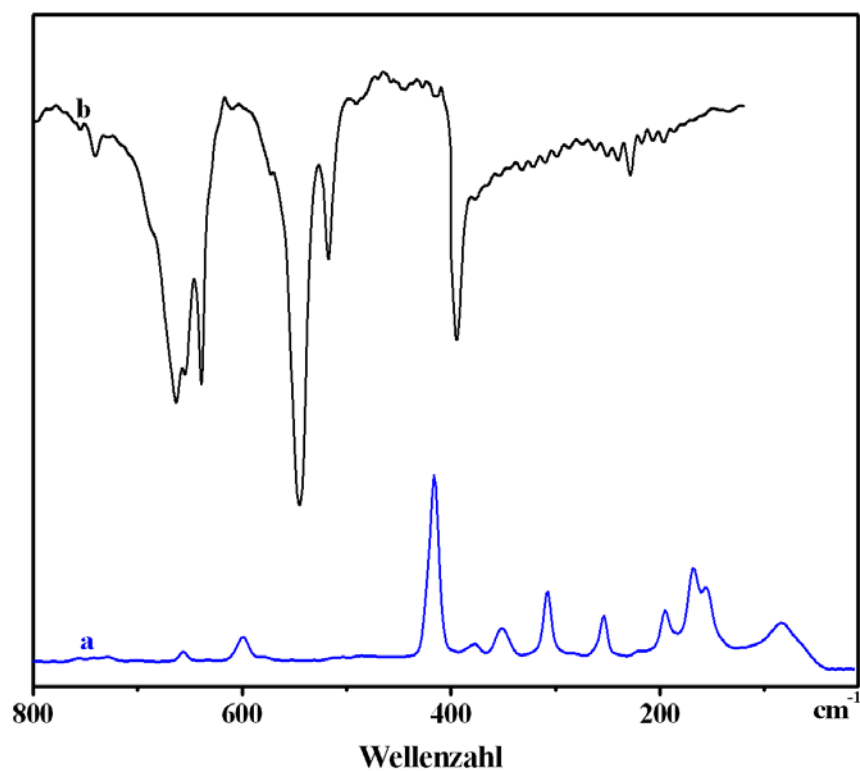


Abb. 6.3.3 RT-FT-Raman-(a // $\lambda_{\text{exc.}} = 1064 \text{ nm}$) und FT-IR-Spektren (b) des $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anions im kristallinen $[\text{BMP}]_2[\text{P}_2\text{S}_6]$, (Raman, intensity in arbitrary units; IR, Transmittance).

Tabelle 6.3.3 Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) mit Intensitätsangaben und Zuordnung gemäß der D_{2h} -Symmetrie von $[\text{BMP}]_2[\text{P}_2\text{S}_6]$.

Raman	IR	Zuordnung D_{2h}
	740 vv	
	690 vw	Kombination?
	663 vs	$\nu_8 / B_{1u}, \nu_{as} \text{PS}_2$
656 vw	654 vw	$\nu_{11} / B_{2g}, \nu_{as} \text{PS}_2$
617 vv	638 m	Kombination?
598 w-m		$\nu_1 / A_g, \nu_s \text{PS}_2$
	545 vs	$\nu_{16} / B_{3u}, \nu_{as} \text{PS}_2$
	515 m	$\nu_{13} / B_{2u}, \nu_{\text{Ring}}$
486 vv		Kombination?
415 vs		$\nu_2 / A_g, \nu_{\text{Ring}}$
	388 vs	$\nu_{17} / B_{3u}, \nu_{\text{Ring}}$
375 w	366, 362 vw	$\nu_6 / B_{1g}, \nu_{\text{Ring}}$
350 w-m		
306 s		$\nu_3 / A_g, \delta_{\text{Ring}}$
285 vv	269 vv	
	248 m	$\nu_{18} / B_{3u}, \tau_{\text{Ring}}$
252 m	246 vv	$\nu_7 / B_{1g}, \delta \text{PS}_2$
	234 s	$\nu_9 / B_{1u}, \delta \text{PS}_t \text{S}_b$
208 vv	213 vv	
193 w-m		$\nu_{12} / B_{2g}, \delta \text{PS}_2$
	190 m	ν_{14} / B_{2u}
165 vs		$\nu_{15} / B_{3g}, \delta \text{PS}_2$
150 s		$\nu_4 / A_g, \delta_{\text{Ring}}$
81 vs		Gitterschwingungen

s: strong, m: medium, w: weak, v: very, sh: shoulder, br: broad.

7 Synthese und Charakterisierung von Hexathiodiphosphaten(IV)

7.1 Wasserhaltige Hexathiodiphosphate(IV) mit der allgemeinen Zusammensetzung $M_4[P_2S_6] \cdot x H_2O$ ($M = NH_4^+$, K, Rb, Cs und $x = 2, 4, 6$)

7.1.1 Problemstellung

In der Literatur sind zahlreiche wasserfreie Hexathiodiphosphate(IV) beschrieben worden, von denen ein wesentlicher Teil auf Arbeiten von Falus zurückgeht [85, 86]. Solche Verbindungen finden aufgrund ihrer interessanten magnetischen, optischen und strukturellen Eigenschaften zunehmende Aufmerksamkeit [87-90]. Die Existenz von wasserhaltigen Hexathiodiphosphaten(IV) konnte von Falus chemisch nachgewiesen werden. Das erste wasserhaltige Hexathiodiphosphat(IV), $Na_4[P_2S_6] \cdot 6 H_2O$ wurde 1998 von Lebret et al. strukturell charakterisiert [91].

In diesem Kapitel werden die Strukturen, Schwingungsspektren und thermischen Eigenschaften von wasserhaltigen Hexathiodiphosphaten(IV) der Alkali- und Erdalkalimetalle beschrieben.

7.1.2 Darstellung und Eigenschaften

Natriumhexathiodiphosphat(IV), $Na_4[P_2S_6] \cdot 6 H_2O$ wurde aus wässriger Lösung durch die Umsetzung von $Na_2S \cdot 9 H_2O$ mit PCl_3 erhalten [85, 86]. Ammoniumhexathiodiphosphat(IV), $(NH_4)_4[P_2S_6]$, wurde durch die Reaktion von $Na_4[P_2S_6] \cdot 6 H_2O$ mit NH_4NO_3 dargestellt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde filtriert und mit Ethanol gewaschen. Durch Rekristallisation des weißen Niederschlags in einem Ethanol / Wasser-Gemisch (1:3) bei 5 °C entstanden farblose schuppenförmige Kristalle von $(NH_4)_4[P_2S_6] \cdot 2 H_2O$.

$M_4[P_2S_6] \cdot x H_2O$ ($M = K, Rb, Cs$) und $Sr_2[P_2S_6] \cdot 10 H_2O$ wurden durch die Reaktionen von $(NH_4)_4[P_2S_6] \cdot 2 H_2O$ mit entsprechenden Alkalimetallhydroxiden bei 60 °C hergestellt. Die

klaren Lösungen wurden in einem Vakuum-Exsikkator platziert. Nach einer Woche bildeten sich bei Raumtemperatur plättchenförmige farblose Kristalle der entsprechenden Verbindungen.

Die Darstellung von binärem Ammoniummagnesiumhexathiodiphosphat(IV), $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, erfolgte durch die Umsetzung von $(\text{NH}_4)_4[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Beim langsamen Abkühlen der 50 °C heißen Lösung entstanden farblose Kristalle von $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

7.1.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die Kristallstrukturen von $(\text{NH}_4)_4[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{K}_4[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{Rb}_4[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**3**) und $\text{Cs}_4[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**4**) werden durch ein Netzwerk von N–H...S- und O–H...S-Brücken stabilisiert (Abb. 7.1.1). Die wichtigsten kristallographischen Daten sind in Tabelle 7.1.1 und 7.1.2 zusammengestellt. Einzelheiten zur Datensammlung sowie die Lageparameter und thermischen Auslenkungsparameter sind bereits publiziert [92-95].

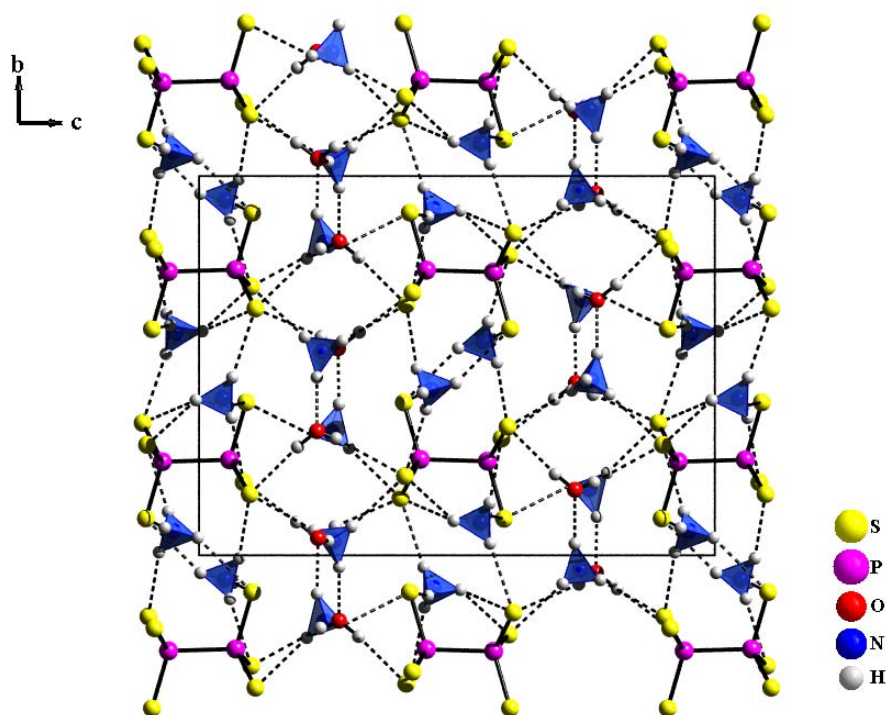


Abb. 7.1.1 Projektion der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_4[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ entlang [100].

Zentrales Motiv in den Kristallstrukturen der Hexathiodiphosphate(IV) sind isolierte $[\text{S}_3\text{P}-\text{PS}_3]^{4-}$ -Anionen mit einer Ethan-analogen gestaffelten Konformation, deren Torsionswinkel $\text{S1}-\text{P}-\text{P}-\text{S1}$ im Rahmen der Messgenauigkeit nicht von 180° abweichen (Abb. 7.1.2). Der $\text{P}-\text{P}$ -Abstand beträgt 226,3 (in **1**), 224,6 (in **2** und **3**) und 224,1 pm (in **4**) d. h. sie liegen im Bereich einer $\text{P}-\text{P}$ -Einfachbindung [57]. Dagegen sind die $\text{P}-\text{S}$ -Bindungslängen, die im Mittel der vier Verbindungen 202,4 pm betragen, signifikant kürzer als die Summe kovalenter Einfachbindungsradien von 214 pm und nur ca. 5,4 % länger als eine entsprechende Doppelbindung (Tab. 7.1.3).

Die Bindungslängen und -winkel sind sehr gut mit denen in anderen Hexathiodiphosphaten(IV) zu vergleichen [96, 97] und stimmen auch mit denen in $\text{K}_2\text{Mn}[\text{P}_2\text{S}_6]$ [98] und $\text{KLa}[\text{P}_2\text{S}_6]$ [99] überein.

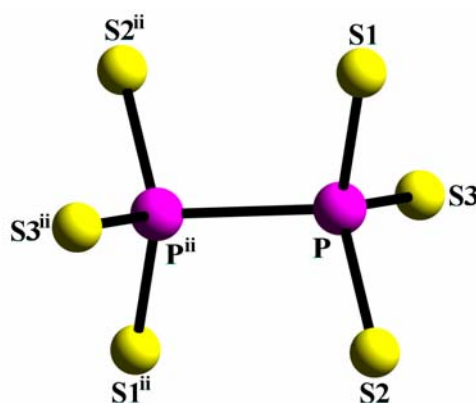


Abb. 7.1.2 Das $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ - Ion in der Kristallstruktur von $\text{K}_4[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Dies ist ein Hinweis dafür, dass die Kationen nahezu ohne Einfluß auf die Metrik der kovalenten Bindungen innerhalb der starren $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Anionen bleiben [96]. Diese sind über $\text{S}-\text{M}-\text{O}(\text{w})$ -Kontakte (und $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ - und $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$ -Brücken) zu einer Raumnetzstruktur verknüpft.

In der Struktur von $\text{K}_4[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**2**) liegen zwei kristallographische unterscheidbare Kalium-Kationen vor (Abb. 7.1.3 und 7.1.4). Dabei wird $\text{K}(1)$ achtfach von zwei Sauerstoffen der H_2O -Moleküle ($\text{K}(1)-\text{O}$ -Bindungslängen 278,2 und 284,4 pm) und von sechs Schwefelatomen der vier $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Anionen ($\text{K}(1)-\text{S}$ -Bindungslängen von 328,4 bis 373,5 pm) koordiniert (Abb. 7.1.5 und Tab. 7.1.3). Das $[\text{K}(1)\text{S}_6\text{O}_2]$ -Koordinationspolyeder kann als verzerrtes zweifach-überkapptes trigonales Antiprisma beschrieben werden.

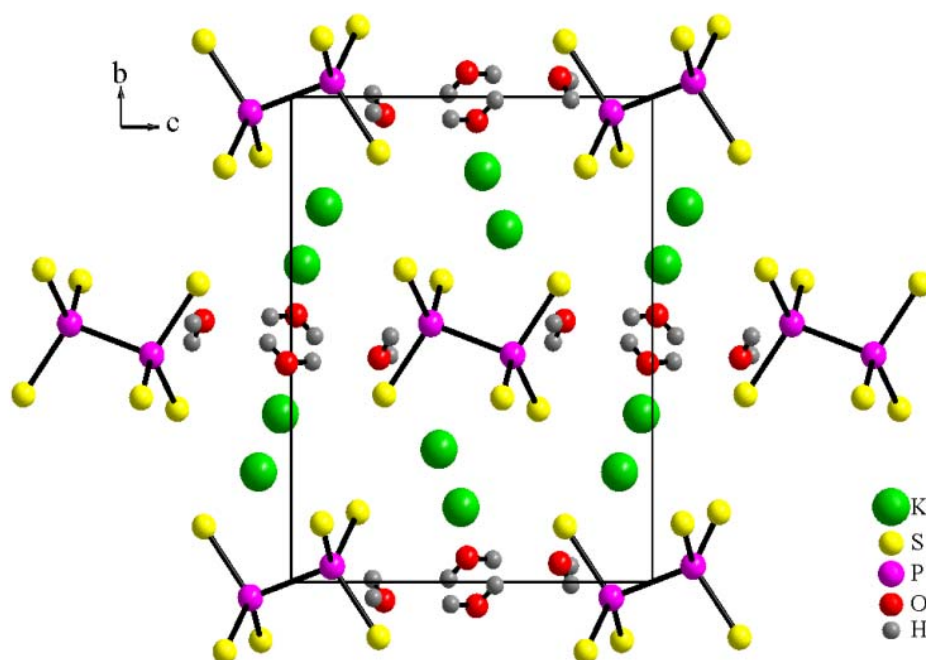


Abb. 7.1.3 Projektion der Kristallstruktur von $K_4[P_2S_6] \cdot 4 H_2O$ entlang $[100]$.

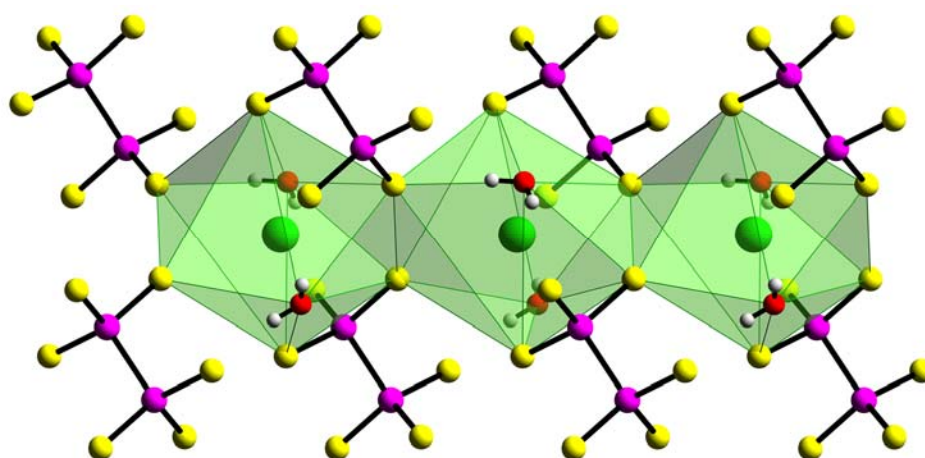
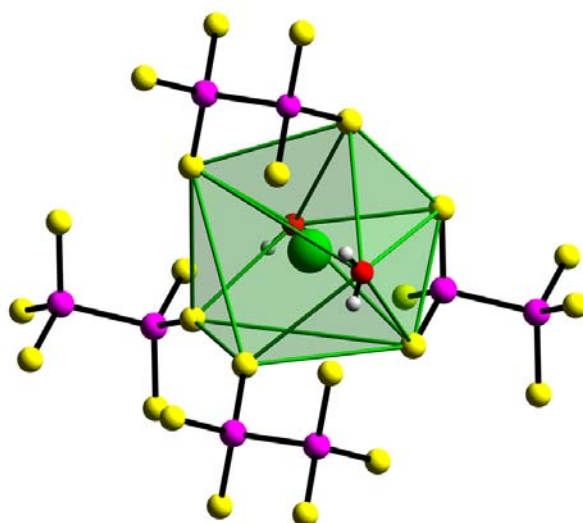
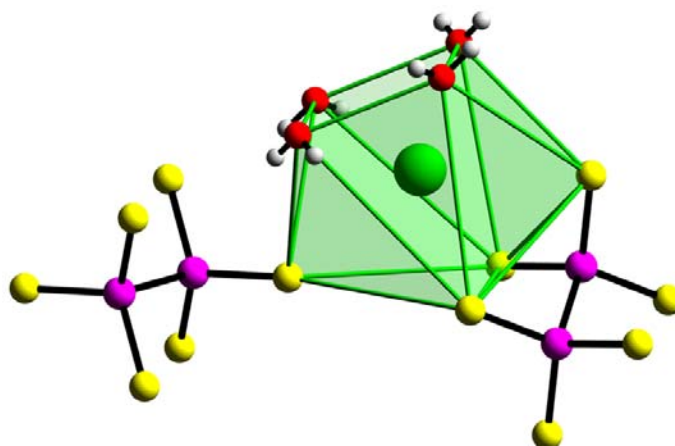


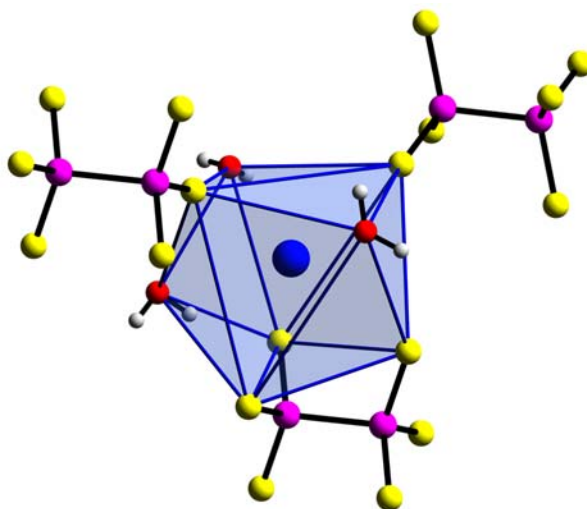
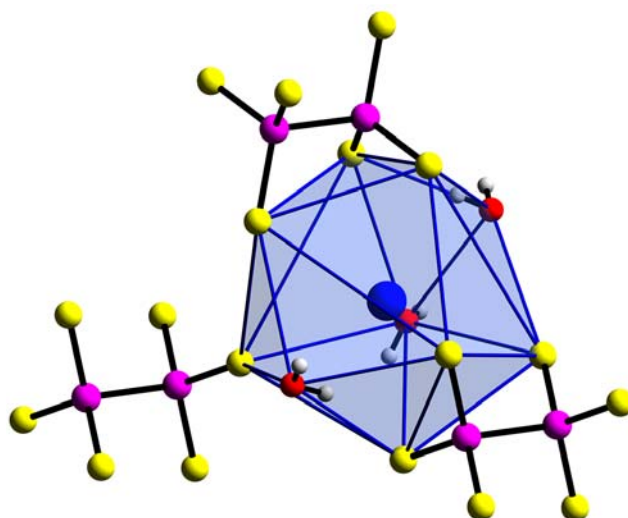
Abb. 7.1.4 Projektion einer Kette von kantenverknüpften $[K(1)S_6O_2]$ -Polyedern in **2**.

K(2) wird auch achtfach von vier Sauerstoffatomen der H_2O -Moleküle ($K(2)-O$ -Bindungslängen von 279,1 bis 292,4 pm) und von vier Schwefelatomen der zwei $[P_2S_6]^{4-}$ -Anionen ($K(2)-S$ -Bindungslängen von 322,6 bis 336,3 pm) umgeben (Abb. 7.1.6). Das $[K(2)S_4O_4]$ -Koordinationspolyeder kann als verzerrtes zweifach-überkapptes trigonales Prisma aufgefasst werden.

Abb. 7.1.5 [K(1)S₆O₂]-Koordinationspolyeder in **2**.Abb. 7.1.6 [K(2)S₄O₄]-Koordinationspolyeder in **2**.

In Verbindung **3** ist Rb(1) achtfach von drei Sauerstoffatomen der H₂O-Moleküle und von fünf Schwefelatomen der drei [P₂S₆]⁴⁻-Anionen koordiniert (Abb. 7.1.7 und Tab. 7.1.8). Das [Rb(1)S₅O₃]-Koordinationspolyeder kann als verzerrtes zweifach-überkapptes trigonales Prisma beschrieben werden, ähnlich wie beim [K(2)S₄O₄] in **2**.

Rb(2) ist zehnfach von drei Sauerstoffatomen der H₂O-Moleküle und von sieben Schwefelatomen der drei [P₂S₆]⁴⁻-Ionen umgeben. Das [Rb(2)S₇O₃]-Koordinationspolyeder kann als verzerrtes zweifach-überkapptes tetragonales Antiprisma [93] beschrieben werden.

Abb. 7.1.7 [Rb(1)S₅O₃]-Koordinationspolyeder in **3**.Abb. 7.1.8 [K(2)S₄O₄]-Koordinationspolyeder in **3**.

In **4** beträgt die Koordinationszahl für die Cs(1)-Kationen neun und für die Cs(2)-Kationen zehn. Cs(1) wird von vier H₂O-Molekülen und von fünf Schwefelatomen der drei [P₂S₆]⁴⁻-Ionen koordiniert (Abb. 7.1.9 und Tab. 7.1.3). Cs(2) wird jeweils von drei H₂O-Molekülen und von sieben Schwefelatomen der drei [P₂S₆]⁴⁻-Anionen koordiniert (Abb. 7.1.10 und Tab. 7.1.3). Die [Cs(1)S₅O₄]- und [Cs(2)S₇O₃]-Polyeder werden ecken- und kantenverknüpft zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft.

Tabelle 7.1.1 Kristallographische Daten und Parameter der Intensitätsmessung von 1-4.

	1	2	3	4
Summenformel	H ₂₀ N ₄ O ₂ S ₆ P ₂	H ₈ O ₄ S ₆ P ₂ K ₄	H ₁₂ O ₆ S ₆ P ₂ Rb ₄	H ₁₂ O ₆ S ₆ P ₂ Cs ₄
Molmasse / g mol ⁻¹	362,50	482,76	704,28	1138,03
Messtemperatur / K	223(2)	223(2)	223(2)	223(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterparameter <i>a</i> / pm	693,1(1)	803,7(1)	909,4(2)	742,9(2)
<i>b</i> / pm	1273,0(2)	1129,2(1)	1276,6(2)	929,2(2)
<i>c</i> / pm	1744,6(2)	896,6(1)	914,9(2)	936,8(2)
α / °	90,00	90,00	90,00	95,65(2)
β / °	96,87(1)	94,09(1)	114,34(2)	112,87(2)
γ / °	90,00	90,00	90,00	112,77(2)
Zellvolumen <i>V</i> _{EZ} / 10 ⁶ pm ³	1528,2(4)	811,6(2)	967,8(3)	525,7(2)
Formeleinheiten pro EZ	4	2	2	1
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	1,58	1,975	2,417	5,557
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	2,1	2,054	0,872	8,158
<i>F</i> (000)	760	484	668	406
θ - Meßbereich / °	1,00 – 25,34	0,99 – 28,92	1,00 – 25,60	0,99 – 25,40
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8$ $-15 \leq k \leq 15$ $-21 \leq l \leq 21$	$-10 \leq h \leq 10$ $-15 \leq k \leq 15$ $-12 \leq l \leq 12$	$-10 \leq h \leq 10$ $-14 \leq k \leq 14$ $-10 \leq l \leq 10$	$-8 \leq h \leq 8$ $-9 \leq k \leq 9$ $-10 \leq l \leq 10$
Anzahl der gemessenen Reflexe	12621	12460	12454	9233
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2799	2110	1482	1605
<i>R</i> _{int}	0,0667	0,0914	0,0874	0,1131
Anzahl der freien Parameter	207	89	101	82
<i>R</i> 1 (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0,0418	0,0420	0,0604	0,0472
w <i>R</i> 2 (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0,0659	0,0819	0,0923	0,1020
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0,0644	0,0523	0,0836	0,0585
w <i>R</i> 2 (alle Daten)	0,0710	0,1054	0,1136	0,1201
Goodness-of-Fit (<i>F</i> ²)	1,157	1,106	1,138	1,135
Restelektronendichte (e ⁻ /Å ³)	0,453 / -0,362	0,532 / -0,708	1,358 / -1,496	1,893 / -1,965

Tabelle 7.1.2 H-Brücken [pm] und –winkel [°] in der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

N(4) ... O(1)	284,5	N(4) – H(43) ... O(1)	164,1
N(3) ... O(2)	288,4	N(3) – H(33) ... O(2)	164,4
N(4) ... O(2)	289,4	N(4) – H(44) ... O(2)	165,8
N(3) ... O(1)	300,7	N(3) – H(34) ... O(1)	176,7
O(2) ... S(1)	317,4	O(1) – H(1A) ... S1	154,2
O(2) ... S(2)	332,0	O(2) – H(2B) ... S2	174,1
O(1) ... S(4)	332,8	O(1) – H(1B) ... S4	165,1
O(2) ... S(5)	338,2	O(2) – H(2A) ... S5	155,9
N(3) ... S(5)	330,9	N(3) – H(31) ... S(5)	157,9
N(2) ... S(1)	333,6	N(2) – H(21) ... S(1)	167,2
N(1) ... S(5)	336,4	N(1) – H(11) ... S(5)	167,8
N(2) ... S(4)	341,5	N(2) – H(22) ... S(4)	173,1
N(3) ... S(2)	342,7	N(3) – H(32) ... S(2)	164,3
N(2) ... S(3)	343,6	N(2) – H(24) ... S(3)	162,6
N(1) ... S(2)	344,3	N(1) – H(13) ... S(2)	156,8
N(1) ... S(6)	345,6	N(1) – H(12) ... S(6)	148,8
N(1) ... S(6)	349,4	N(1) – H(14) ... S(6)	178,1
N(4) ... S(4)	349,7	N(4) – H(42) ... S(4)	175,0
N(4) ... S(3)	351,6	N(4) – H(41) ... S(3)	147,9
N(2) ... S(4)	368,0	N(2) – H(23) ... S(4)	140,2

Tabelle 7.1.3 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **1-4**.

(NH₄)₄[P₂S₆] · 2 H₂O (1)			
P(1) – S(1)	202,1(1)	P(2) – S(4)	203,1(1)
P(1) – S(2)	202,7(1)	P(2) – S(5)	202,3(1)
P(1) – S(3)	201,9(1)	P(2) – S(6)	201,9(1)
P(1) – P(2)	226,3(1)		
S(1) – P(1) – S(2)	112,58(5)	S(4) – P(2) – S(5)	112,54(5)
S(1) – P(1) – S(3)	112,37(5)	S(4) – P(2) – S(6)	112,91(5)
S(2) – P(1) – S(3)	112,28(5)	S(5) – P(2) – S(6)	111,37(5)
S(1) – P(1) – P(2)	105,35(4)	S(4) – P(2) – P(1)	105,94(4)
S(2) – P(1) – P(2)	106,40(4)	S(5) – P(2) – P(1)	106,70(4)
S(3) – P(1) – P(2)	107,28(4)	S(6) – P(2) – P(1)	106,86(4)
K₄[P₂S₆] · 4 H₂O (2)			
P – S(1)	202,0(1)	P – S(3)	202,9(1)
P – S(2)	202,6(1)	P – P ⁱⁱ	224,6(2)
K(1) – O(1)	278,2(3)	K(2) – O(1)	279,1(3)
K(1) – O(2)	284,4(4)	K(2) – O(2) ^v	279,1(3)
K(1) – S(3) ⁱ	328,4(2)	K(2) – O(2) ⁱ	292,2(4)
K(1) – S(1) ⁱⁱ	333,6(2)	K(2) – O(2) ^{vi}	292,4(3)
K(1) – S(2) ⁱⁱⁱ	336,2(1)	K(2) – S(2)	322,6(1)
K(1) – S(1) ⁱ	337,8(2)	K(2) – S(1) ⁱⁱ	334,8(1)
K(1) – S(2)	352,1(2)	K(2) – S(1) ^{vii}	336,2(1)
K(1) – S(3) ^{iv}	373,5(1)	K(2) – S(3) ⁱⁱ	336,3(1)
S(1) – P – S(2)	110,9(1)	S(1) – P – P ⁱⁱ	106,6(1)
S(1) – P – S(3)	114,0(1)	S(2) – P – P ⁱⁱ	106,7(1)
S(2) – P – S(3)	112,1(6)	S(3) – P – P ⁱⁱ	106,0(1)
Rb₄[P₂S₆] · 6 H₂O (3)			
P – S(1)	202,4(4)	P – S(3)	202,8(4)
P – S(2)	202,8(3)	P – P ^x	224,6(5)
Rb(1) – O(1)	288,3(9)	Rb(2) – O(3) ^{ix}	300,7(10)
Rb(1) – O(2) ^{viii}	291,6(9)	Rb(2) – O(5) ^{xii}	339,6(11)
Rb(1) – O(2) ^{viii}	291,6(9)	Rb(2) – O(5) ^{xii}	339,6(11)

Fortsetzung Tab. 7.1.3

Rb(1) – S(2)	335,7(3)	Rb(2) – S(3) ^{xiii}	348,9(3)
Rb(1) – S(1) ^{ix}	338,0(3)	Rb(2) – S(1) ^{xiii}	350,7(3)
Rb(1) – O(3)	338,6(10)	Rb(2) – O(1) ^{xiv}	352,4(11)
Rb(1) – S(3) ^x	341,4(3)	Rb(2) – S(3) ^x	352,9(3)
Rb(1) – S(3) ^{xi}	343,6(3)	Rb(2) – S(2) ^x	355,1(3)
Rb(1) – S(1)	352,3(3)	Rb(2) – S(1)	356,5(3)
		Rb(2) – S(2) ^{xv}	367,1(3)
		Rb(2) – S(3) ^{xvi}	370,6(3)
S(1) – P – S(2)	113,8(2)	S(1) – P – P ⁱⁱⁱ	105,0(2)
S(1) – P – S(3)	112,7(2)	S(2) – P – P ⁱⁱⁱ	105,4(2)
S(2) – P – S(3)	112,7(2)	S(3) – P – P ⁱⁱⁱ	106,3(2)

Cs₄[P₂S₆] · 6 H₂O (4)

P – S(1)	201,9(5)	P – S(3)	202,1(4)
P – S(2)	202,1(4)	P – P ^x	224,1(1)
Cs(1) – O(1)	308,6(1)	Cs(2) – O(3) ^{xvii}	321,7(1)
Cs(1) – O(2)	314,7(1)	Cs(2) – S(3) ^{iv}	301,0(3)
Cs(1) – O(3) ⁱ	347,0(2)	Cs(2) – S(2) ^{xix}	361,7(3)
Cs(1) – O(3)	355,1(1)	Cs(2) – O(1) ^{xxi}	364,1(1)
Cs(1) – S(2) ^{xviii}	356,6(3)	Cs(2) – S(2) ^{xx}	366,8(1)
Cs(1) – S(1) ^{xix}	356,9(4)	Cs(2) – S(1) ^{xxiii}	368,9(3)
Cs(1) – S(2)	358,4(3)	Cs(2) – S(3)	369,3(4)
Cs(1) – S(3) ^{xvii}	361,2(3)	Cs(2) – S(1) ^{xix}	371,0(3)
		Cs(2) – O(2) ^{xxiv}	375,5(2)
		Cs(2) – S(1) ^{xx}	377,8(3)
S(1) – P – S(2)	112,9(2)	S(1) – P – P ^{xix}	106,6(2)
S(1) – P – S(3)	112,4(2)	S(2) – P – P ^{xix}	105,3(2)
S(2) – P – S(3)	112,9(2)	S(3) – P – P ^{xix}	106,3(2)

Symmetrioperationen: i) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; ii) $-x, y+1/2, -z+1$; iii) $-x+1/2, -y+3/2, -z+1/2$; iv) $-x, -y+1, -z$; v) $-x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; vi) $-x, -y+2, -z+1$; vii) $-x+1/2, -y+1/2, -z+3/2$; viii) $-x, -y+1/2, -z+1/2$; ix) $-x, -y, -z$; x) $-x+1, -y, -z+1$; xi) $x, -y+1/2, -z+1/2$; xii) $-x, -y, -z+1/2$; xiii) $-x, -y+1/2, z+1/2$; xiv) $-x+1, -y, -z+1$; xv) $-x+1/2, -y-1/2, -z+1/2$; xvi) $x, y, z+1$; xvii) $-x, -y, -z$; xviii) $-x+1, -y, -z$; xix) $-x+1, -y, -z+1$; xx) $-x, -y, -z+1$; xxi) $x, y, z+1$; xxii) $-x+1, y, z$; xxiii) $x, y+1, z$; xxiv) $-x+1, -y+1, -z+1$; xix) $x, y, z+1$.

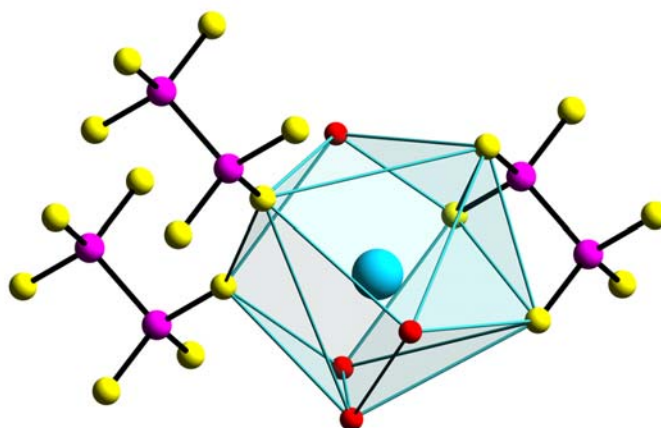


Abb. 7.1.9 [Cs(1)S₅O₃]-Koordinationspolyeder in 4.

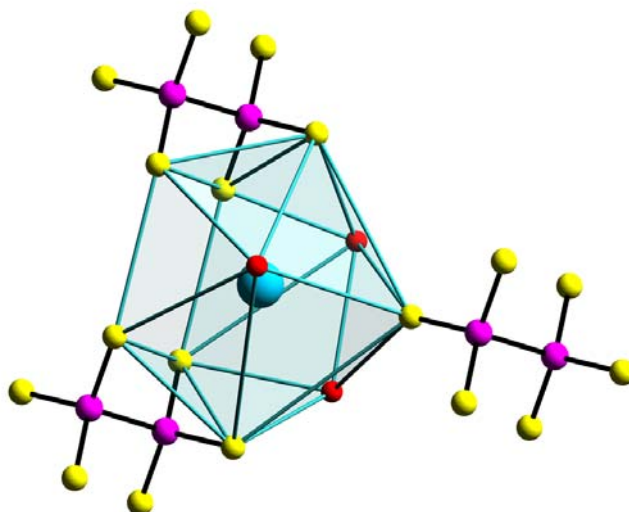


Abb. 7.1.10 [Cs(2)S₇O₃]-Koordinationspolyeder in 4.

7.1.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Entsprechend den Kristallstrukturen von $M_4[P_2S_6] \cdot x H_2O$ darf als relevante Einheit, das $[P_2S_6]^{4-}$ -Ion, mit annähernder D_{3d} -Symmetrie angenommen werden. Die Punktgruppenanalyse für dieses Ion resultiert zu

$$\Gamma_{\text{vib}}(D_{3d}/[P_2S_6]^{4-}) = 3 A_{1g}(\text{R}) + 3 E_g(\text{R}) + A_{1u}(\text{i.a.}) + 2 A_{2u}(\text{IR}) + 3 E_u(\text{IR}),$$

R = Raman, IR = infrarot und i.a. = inaktive.

Basierend auf der Zuordnung der Schwingungsfrequenzen des $\text{Na}_4[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [54] und des $\text{Cs}_4[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [100] werden die Frequenzen wie folgt zugeordnet. Die symmetrische P–P–Brückenvalenzschwingung erscheint als intensive Linie bei 376 cm^{-1} (in **1**), bei 377 cm^{-1} (in **2**), bei 380 cm^{-1} (in **3**) und bei 379 cm^{-1} (in **4**). Die symmetrische P–S–Valenzschwingung wird bei 550 cm^{-1} (in **1**), bei 558 cm^{-1} (in **2**), bei 559 cm^{-1} (in **3**) und bei 554 cm^{-1} (in **4**) deutlich, während $\nu_7(\text{E}_g)$ -Schwingungen bei 580 cm^{-1} (in **1**), bei 588 cm^{-1} (in **2**), bei 590 cm^{-1} (in **3**) und bei 584 cm^{-1} (in **4**) sichtbar sind. Die symmetrischen Deformationsschwingungen $\nu_3(\text{A}_g)$ sind die Banden bei 200 cm^{-1} (in **1**), bei 188 cm^{-1} (in **2**), bei 185 cm^{-1} (in **3**) und bei 189 cm^{-1} (in **4**). Die Deformationsschwingungen der Rasse E erscheinen bei 260 cm^{-1} (in **1**), bei 253 cm^{-1} (in **2**), bei 257 cm^{-1} (in **3**) und bei 258 cm^{-1} (in **4**) [64, 65] (Abb. 7.2.11 und Tab. 7.2.4)

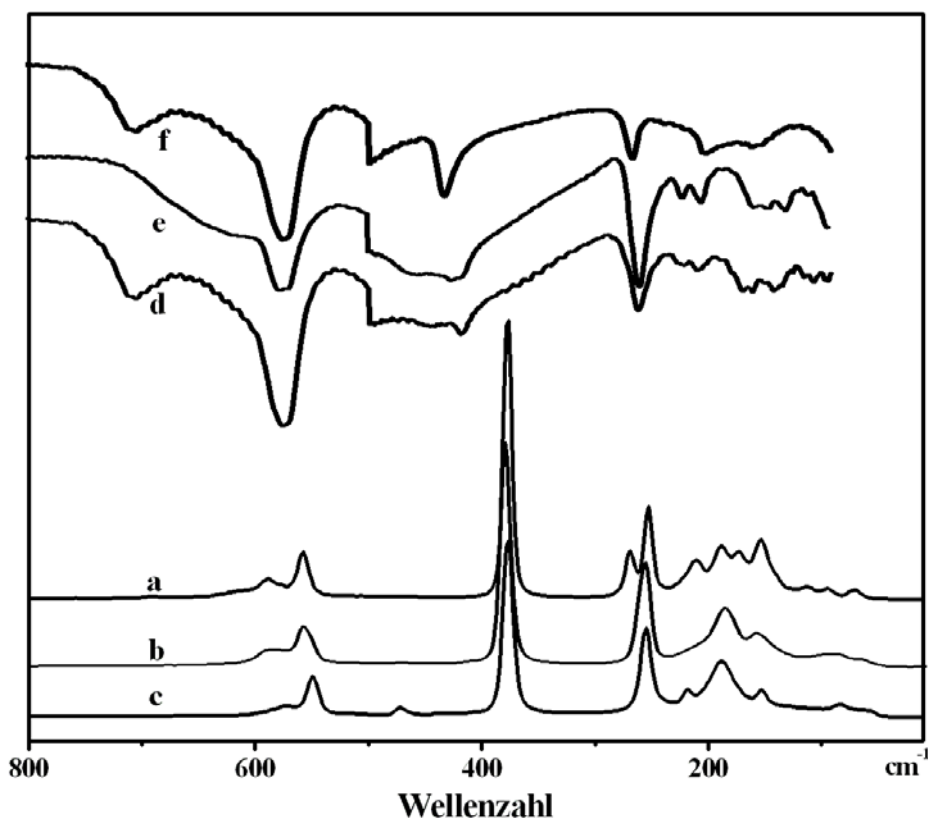


Abb. 7.1.11 RT-FT-Raman-(a, b, c // $\lambda_{\text{exc.}} = 1064 \text{ nm}$) und FT-IR-Spektren (d, e, f) des kristallinen $\text{K}_4[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{Rb}_4[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**2**) und $\text{Cs}_4[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**3**) (Raman, intensity in arbitrary units; IR, Transmittance).

Tabelle 7.1.4 Schwingungsfrequenzen (cm⁻¹) mit Intensitätsangaben und Zuordnung gemäß der D_{3d}-Symmetrie von **1-4**.

1		2		3		4		Zuordnung
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
	635 vw							Kombination?
			599 sh		610 sh		608 sh	
580 w,sh		588 m		590 m		584 w		ν_7 / E_g
	575 s		576 vs		585 vs		584 s	ν_{10} / E_u
550 s		558 s		559 s		554 s		ν_1 / A_{1g}
			486 vw		476 m,br		482 m	H ₂ O
	446 s		433 m		431 m		440 m	ν_5 / A_{2u}
376 vs		377 vvs		380 vvs		379 vvs		ν_2 / A_{1g}
	299 w		283 vs		280 vvs		287 vs	ν_6 / A_{2u}
			268 sh					(A _g +B _g in C _{2h})
260 s		253 s		257 s		258 vs		ν_8 / E_g
					243 w			
	239 s		233 w-m		227 w		225 m	ν_{11} / E_u
					204 vw			
200 m		188 m		185 m-s	193 vw	189 -s		ν_3 / A_{1g}
			186 w		185 w		186 w	
170 vw,sh		170 w						(A _g +B _g in C _{2h})
			168 w-m				178 vw	
		153 m		155 m		153 m	152 vw	ν_9 / E_g
			143 vw					
			135 w					
125 vw		120 vw	123 vw					
	104,			100 vv		95 sh		
	112w							
80vv		75 vv		84 vv		84 vv		Gitterschwing.

s: strong, m: medium, w: weak, v: very, sh: shoulder, br: broad

7.1.5 Thermogravimetrische Untersuchungen

Wasserfreies Kaliumhexathiodiphosphat(IV), $K_4[P_2S_6]$, bildete sich während der thermischen Zersetzung von Verbindung **2** von 20 auf 100 °C (Abb. 7.1.11). Das $K_4[P_2S_6]$ -Produkt ist Raman-spektroskopisch untersucht und charakterisiert worden (Abb. 7.1.12).

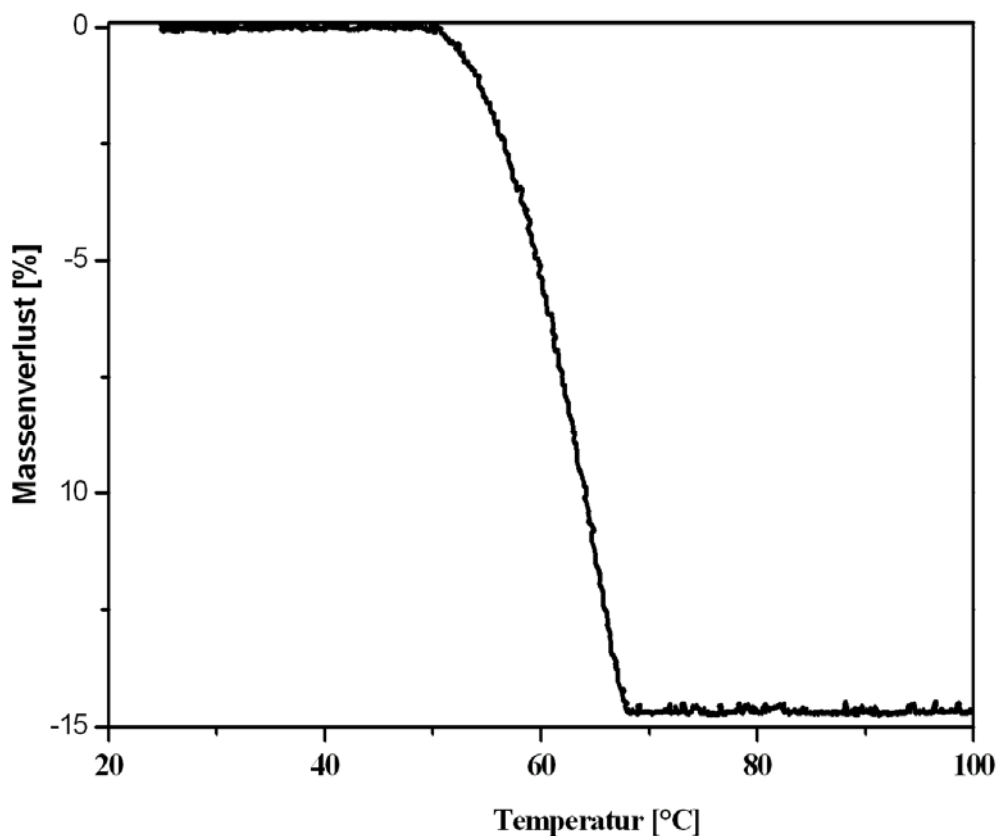


Abb. 7.1.11. Thermischer Abbau (TG) von $K_4[P_2S_6] \cdot 4 H_2O$ (4 K/min).

Bei ca. 60 °C baut das Kaliumhexathiodiphosphat(IV)-Tetrahydrat zum wasserfreien Kaliumhexathiodiphosphat(IV) ab mit einem Massenverlust von 14,8 Gew. % (vier H_2O -Moleküle). Dieser Vorgang ist vergleichbar mit der thermischen Dehydratisierung von $Na_4P_2S_6 \cdot 6 H_2O$ zu $Na_4P_2S_6$ [91].

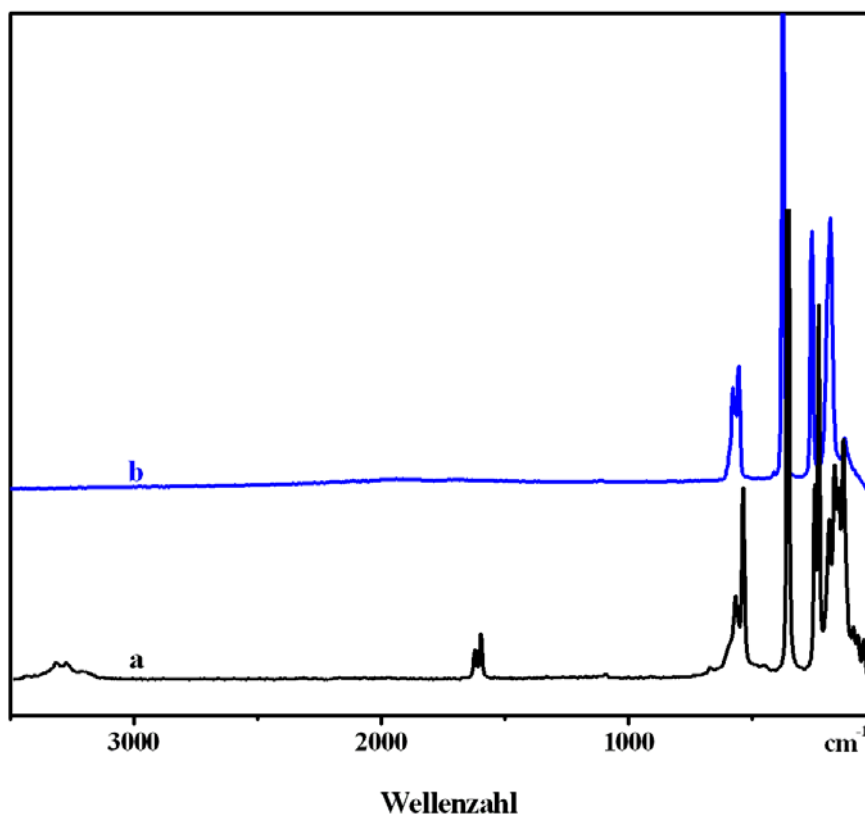


Abb. 7.1.12 FT-Ramanspektrum von kristallinem $\text{K}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (a) und $\text{K}_4\text{P}_2\text{S}_6$ (b). (Ramanintensitäten in willkürlichen Einheiten).

7.2 Strontiumhexathiodiphosphat(IV)-Decahydrat, $\text{Sr}_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

$\text{Sr}_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Kristallstruktur besteht aus $[\text{SrO}_6\text{S}_2]$ -Polyedern, diskreten $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Ionen in gestaffelter Konformation und Wassermolekülen, die durch $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$ - und $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücken die Struktur zusammen halten (Abb. 7.2.1 und Tabelle 7.2.1).

Die Sr^{2+} -Ionen werden achtfach durch Sauerstoffatome von sechs H_2O -Molekülen und zwei Schwefelatomen eines $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Ions koordiniert mit einem $\text{Sr}-\text{O}$ -Mittelwertabstand 261,8 pm und $\text{Sr}-\text{S}$ -Mittelwertabstand 312,3 pm (Tab. 7.2.2). Alle H_2O -Moleküle nehmen an der Koordinationssphäre des Sr^{2+} -Ions teil. Zentrales Motif dieser Struktur sind die Ketten, die durch alternierende $[\text{P}_2\text{S}_6]$ -Gruppen und kantenverknüpfte $[\text{SrO}_6\text{S}_2]$ -Polyeder entstehen (Abb. 7.2.2).

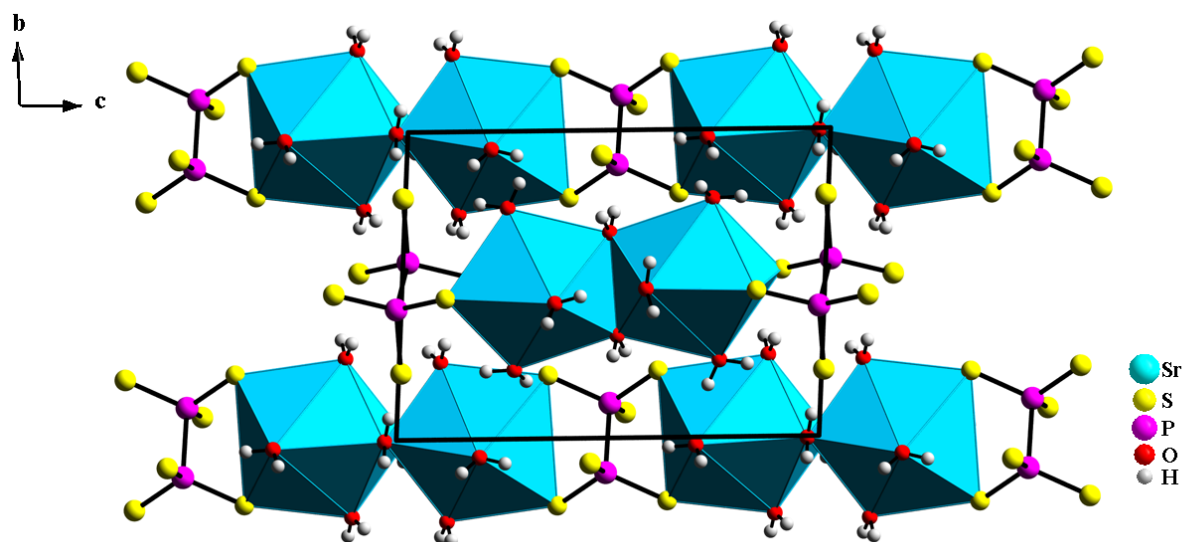


Abb. 7.2.1 Projektion der Kristallstruktur von $\text{Sr}_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ entlang $[100]$.

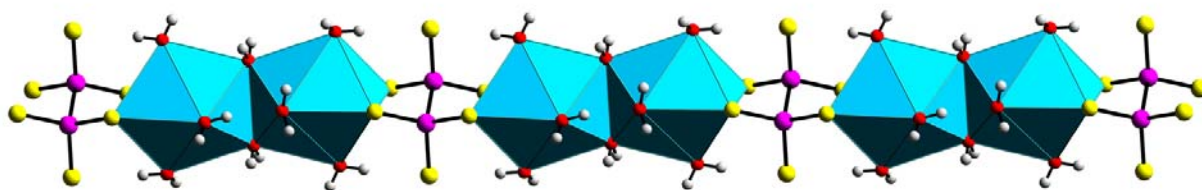


Abb. 7.2.2 Projektion einer Kette in der Kristallstruktur von $\text{Sr}_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ entlang $[100]$.

Das $[\text{SrO}_6\text{S}_2]$ -Koordinationspolyeder kann als stark verzerrtes zweifach-überkapptes trigonales Prisma (O(2) und S(2)) beschrieben werden (Abb. 7.2.3)

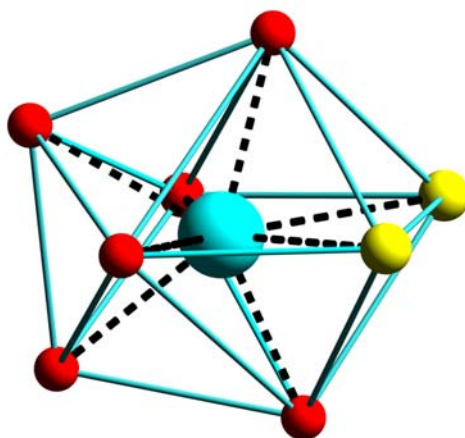


Abb. 7.2.3 $[\text{SrO}_6\text{S}_2]$ -Koordinationspolyeder in der Kristallstruktur von $\text{Sr}_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 7.2.1 Kristallographische Daten und Parameter der Intensitätsmessung von $\text{Sr}_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Summenformel	$\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{S}_6\text{P}_2\text{Sr}_2$
Molmasse / g mol^{-1}	609,70
Messtemperatur / K	223(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter a / pm	835,3(1)
b / pm	912,9(1)
c / pm	1278,8(2)
α / °	92,29(1)
β / °	101,47(1)
γ / °	92,59(1)
Zellvolumen $V_{EZ}/ 10^6 \text{pm}^3$	953,6(2)
Formeleinheiten pro EZ	2
Dichte (berechnet) / g cm^{-3}	2,123
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	6,449
$F(000)$	604
θ - Meßbereich / °	1,00 – 30,53
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 12$ $-18 \leq l \leq 18$
Anzahl der gemessenen Reflexe	16983
Anzahl der unabhängigen Reflexe	5622
R_{int}	0,0416
Anzahl der freien Parameter	261
Extinktionskoeffizient	0,0001(2)
$R1 (I > 2\sigma(I))$	0,0337
w $R2 (I > 2\sigma(I))$	0,0673
$R1$ (alle Daten)	0,0445
w $R2$ (alle Daten)	0,0704
Goodness-of-Fit (F^2)	1,112
Restelektronendichte ($\text{e}^-/\text{\AA}^3$)	0,713 / – 0,971

Die diskreten Ethan-analogen $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Ionen besitzen eine gestaffelte Konformation. Der P–P-Abstand, in dem sich das Inversionszentrum des Anions befindet, beträgt 222,4(2) pm. Die P–P-Bindung verknüpft zwei (PS_3) -Gruppen mit P–S-Abständen von 200,7 bis 203,3 pm. Wie erwartet, sind in $\text{Sr}_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ die Bindungslängen und -winkel des $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Ions vergleichbar mit denen in $\text{Sr}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$ und $\text{Ba}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$ [96, 101].

In der Kristallstruktur von $\text{Sr}_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ liegen zwei Arten von H-Brücken vor. Die H-Brücken liegen zwischen den Sauerstoffatomen der H_2O -Moleküle und den Schwefelatomen der $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Anionen im Abstand von 308,9 bis 348,0 pm und O–H \cdots S-Winkel von 141,0 bis 173,8°, und H-Brücken zwischen Sauerstoffatomen der H_2O -Moleküle mit O–H \cdots O-Abständen von 279,6 bis 288,6 pm und O–H \cdots O-Winkel von 166,2 bis 168,0° (Tab. 7.2.3).

Tabelle 7.2.2 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in $\text{Sr}_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$.

Sr(1)–O(1)	247,8(2)	Sr(2)–O(6)	249,5(3)
Sr(1)–O(2)	251,0(3)	Sr(2)–O(7)	251,2(3)
Sr(1)–O(3)	260,3(2)	Sr(2)–O(8)	253,6(2)
Sr(1)–O(4)	261,4(2)	Sr(2)–O(9)	261,1(2)
Sr(1)–O(5)	273,1(2)	Sr(2)–O(10)	266,4(2)
Sr(1)–O(5) ⁱ	276,9(2)	Sr(2)–O(10) ⁱⁱ	286,0(2)
Sr(1)–S(2)	311,3(8)	Sr(2)–S(6)	309,9(8)
Sr(1)–S(1)	313,3(8)	Sr(2)–S(4)	316,9(9)
P(1)–S(1)	200,7(1)	P(2)–S(4)	202,0(1)
P(1)–S(2)	202,3(1)	P(2)–S(5)	202,3(1)
P(1)–S(3)	203,8(1)	P(2)–S(6)	203,3(1)
S(1) – P(1) – S(2)	113,76(4)	S(4) – P(2) – S(5)	113,60(4)
S(1) – P(1) – S(3)	110,02(4)	S(4) – P(2) – S(5)	110,74(4)
S(2) – P(1) – S(3)	113,01(4)	S(5) – P(2) – S(6)	114,77(4)

i) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; ii) $-x+1/2, -y+1, z+1/2$.

Tabelle 7.2.3 H-Brücken [pm] und -winkel [°] in $\text{Sr}_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

D – H ... A	H ... A / pm	D ... A / pm	D – H ... A / °
O(1) – H(11) ... S(6)	241,9	323,9	160,8
O(1) – H(12) ... O(3)	203,1	288,6	168,0
O(2) – H(21) ... O(9)	195,4	279,6	167,5
O(2) – H(22) ... S(3)	247,9	336,2	173,8
O(3) – H(31) ... S(4)	241,9	332,0	168,8
O(3) – H(32) ... S(6)	237,6	332,6	160,0
O(4) – H(41) ... S(6)	259,2	342,2	149,8
O(4) – H(42) ... S(3)	253,3	338,6	172,0
O(5) – H(51) ... S(5)	225,4	308,9	162,6
O(5) – H(52) ... S(4)	256,9	340,9	160,0
O(6) – H(61) ... S(1)	250,8	329,2	158,4
O(6) – H(62) ... S(2)	238,0	323,7	173,0
O(7) – H(71) ... S(1)	272,7	348,0	141,0
O(7) – H(72) ... S(2)	247,9	328,1	164,0
O(8) – H(81) ... S(3)	254,8	334,6	165,8
O(8) – H(82) ... S(5)	259,2	340,3	166,2
O(9) – H(91) ... O(4)	199,8	281,4	166,2
O(9) – H(92) ... S(5)	243,0	327,2	171,9
O(10) – H(101) ... S(3)	2,556	336,4	153,8
O(10) – H(102) ... S(3)	245,8	336,8	169,4

7.3 Magnesiumammonium-Hexathiodiphosphat(IV) octahydrat, $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

$\text{Mg}(\text{NH}_4)_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ besteht aus diskreten $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ - Ionen in gestaffelter Konformation, oktaedrischen $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - Einheiten, tetraedrischen $[\text{NH}_4]^+$ - Ionen und H_2O -Molekülen. Die $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Baueinheiten und die H_2O -Moleküle bilden Schichten, die mit den Schichten der $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ und $(\text{NH}_4)^+$ - Ionen alternieren (Abb. 7.3.1 und Tabelle 7.3.1).

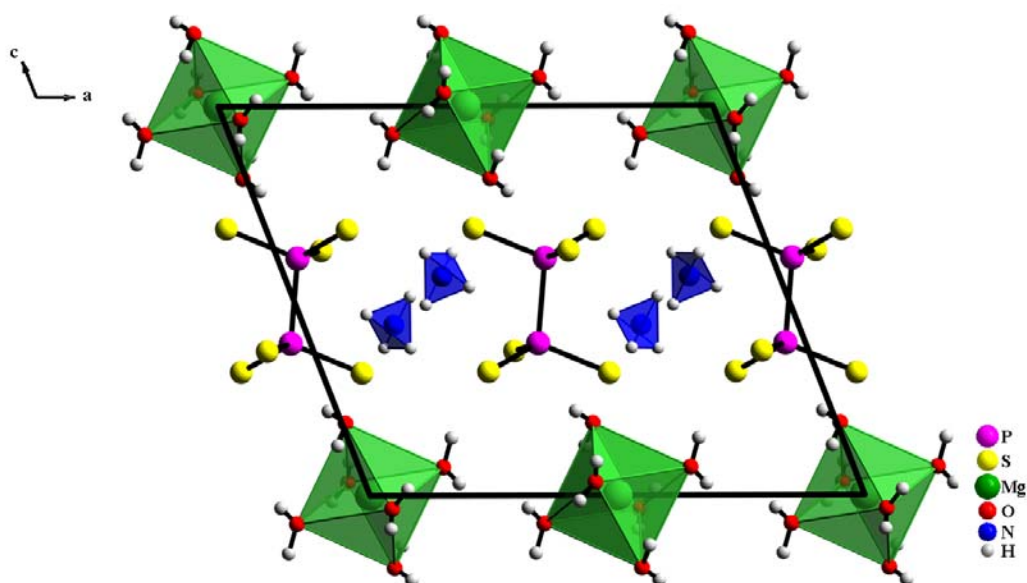


Abb. 7.3.1 Projektion der Kristallstruktur von $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ entlang $[010]$.

Jedes $[\text{NH}_4]^+$ - Ion wird durch vier $\text{N} \cdots \text{S}$ -Brücken koordiniert mit $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{S}$ -Abständen von 332,4 bis 349,5 pm und $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{S}$ -Winkel von $149,1$ bis $171,7^\circ$. Zwei andere Arten von H-Brücken liegen in der Struktur vor: $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{S}$ -Brücken zwischen Sauerstoffatomen der H_2O -Moleküle und Schwefelatome der $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ - Ionen (mit $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{S}$ -Abständen von 322,0 bis 331,4 pm und $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{S}$ -Winkel von $159,4$ bis $176,3^\circ$), und $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ -Brücken zwischen Sauerstoffatomen der H_2O -Moleküle (mit $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ -Abständen von 274,7 bis 290,8 pm und $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ -Winkel von $171,0$ bis $176,4^\circ$). Magnesium wird oktaedrisch von H_2O -Molekülen koordiniert (Abb. 7.3.2 und Tabelle 7.3.2 und 7.3.3).

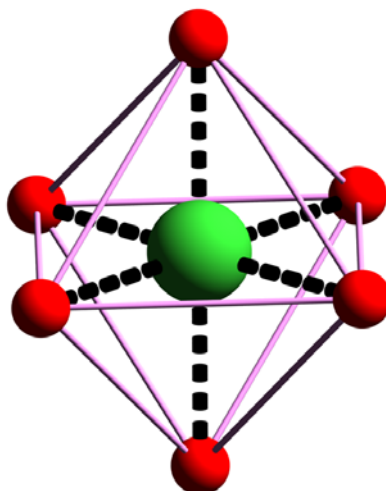


Abb. 7.3.2 Oktaedrische Koordination des Mg in der Kristallstruktur von $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 7.3.1 Kristallographische Daten und Parameter der Intensitätsmessung von $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

Summenformel	$\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_6\text{P}_2\text{Mg}$
Molmasse / g mol^{-1}	458,82
Messtemperatur / K	223(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter a / pm	1096,1(2)
b / pm	686,6(1)
c / pm	1298,1(2)
β / °	111,19(1)
Zellvolumen V_{EZ} / 10^6 pm^3	910,9(2)
Formeleinheiten pro EZ	2
Dichte (berechnet) / g cm^{-3}	1,673
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	0,986
$F(000)$	480
θ - Meßbereich / °	1,00 – 31,00
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 16$ $-9 \leq k \leq 9$ $-18 \leq l \leq 16$
Anzahl der gemessenen Reflexe	10374
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2936
R_{int}	0,0384
Anzahl der freien Parameter	137
Extinktionskoeffizient	0,0004(19)
$R1$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,0270
w $R2$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,0616
$R1$ (alle Daten)	0,0331
w $R2$ (alle Daten)	0,0643
Goodness-of-Fit (F^2)	1,079
Restelektronendichte ($\text{e}^-/\text{\AA}^3$)	0,588 / –0,507

Tabelle 7.3.2 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

Mg–O(1)	205,0(1)	S(1)–P–S(2)	113,66(2)
Mg–O(1) ⁱ	205,0(1)	S(1)–P–S(3)	111,98(2)
Mg–O(3)	205,7(1)	S(2)–P–S(3)	110,90(2)
Mg–O(3) ⁱ	205,7(1)	S(1)–P–P ⁱ	106,26(2)
Mg–O(2)	2,11,1(1)	S(2)–P–P ⁱ	107,32(2)
Mg–O(2) ⁱ	2,11,1(1)	S(3)–P–P ⁱ	106,22(2)
P–S(1)	201,2(1)		
P–S(2)	202,3(1)		
P–S(2)	202,3(1)		
P–S(3)	203,9(1)		
P–P ⁱ	227,6(1)		

1) $-x+1/2, y, z+1/2$.**Tabelle 7.3.3** H-Brücken [pm] und -winkel [°] in $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

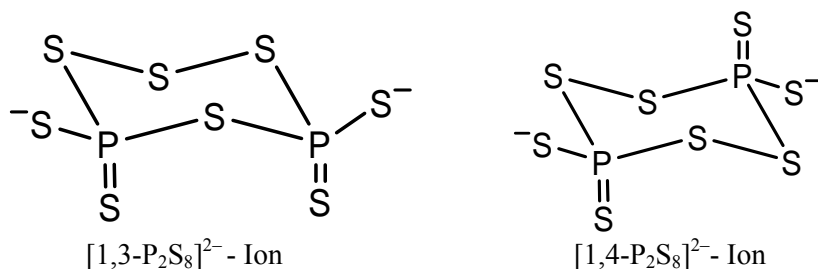
D – H ... A	H ... A / pm	D ... A / pm	D – H ... A / °
N – H(1) ... S(3)	245,2	334,5	171,7
N – H(2) ... S(3)	256,0	349,5	153,5
N – H(3) ... S(2)	243,3	332,4	154,5
N – H(4) ... S(1)	257,5	342,2	146,1
O(1) – H(11) ... S(1)	251,3	331,4	174,1
O(1) – H(12) ... S(3)	243,8	322,0	171,9
O(2) – H(21) ... S(2)	241,0	321,1	169,9
O(2) – H(22) ... O(4)	197,8	274,7	176,4
O(3) – H(31) ... S(3)	248,3	329,1	176,3
O(3) – H(32) ... O(4)	198,0	279,6	171,0
O(4) – H(41) ... S(2)	245,9	331,0	159,4
O(4) – H(42) ... O(2)	205,9	290,8	174,8

8 Synthese und Charakterisierung von zyklischen Thiophosphaten(IV)

Komplexe von Ammoniumthiophosphaten(IV) mit makrozyklischen Liganden mit der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{NH}_4(\text{Makrozyklus})]_2[1,2\text{-P}_2\text{S}_8] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (Makrozyklus = 2.2.2-Kryptand, 18-Krone-6 und $x = 0, 1$)

8.1 Problemstellung

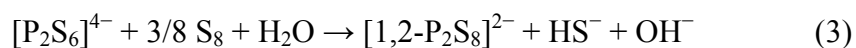
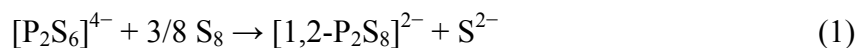
Unter den Thiokomplexen der Hauptgruppenelemente [102] kennt man auch einige, die Polysulfidgruppen enthalten. In einer Reihe von Indium- [103, 104], Zinn- [105-107], Bismut- [108] und Tellurverbindungen [109, 110] sind S_3^- , S_4^- , S_6^- oder S_7^- -Einheiten vorhanden, die chelatartig an das jeweilige Metallatom gebunden sind. In den Ionen $[\text{AsS}_6]^-$, $[\text{AsS}_8]^-$ [111] und $[\text{As}_2\text{S}_6]^-$ [112] liegen Ringstrukturen vor, in denen ein oder zwei Arsenatome und sonst nur Schwefelatome enthalten sind. Im bekannten zyklischen Thiophosphat $[\text{P}_2\text{S}_8]^{2-}$ nehmen die Phosphoratome die Positionen 1,3 und 1,4 eines sechsgliedrigen Sessels ein [113-115].



Die Untersuchungen an Alkali- und Erdalkalithiophosphaten(IV) sowie an $[\text{P}_2\text{S}_8]^{2-}$ konformationsisomeren Anionen führten zu einem neuen $[\text{P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Anion, 1,1,2,2-tetrathio-cyclo-di(phosphadithianat).

8.2 Darstellung und Eigenschaften

Die Titelverbindungen wurden durch die Reaktion von Ammoniumhexathiodiphosphat(IV), $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, und Schwefel mit 2.2.2-Kryptand oder 18-Krone-6 bei 40 °C erhalten:



Abkühlung der betreffenden Lösungen auf Raumtemperatur führten zu $[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})]_2 [1,2\text{-P}_2\text{S}_8]$ und $[\text{NH}_4(18\text{-crown-6})]_2 [1,2\text{-P}_2\text{S}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$, die als farblose Kristalle isoliert wurden.

8.3 Röntgenographische Untersuchungen

$[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})]_2 [1,2\text{-P}_2\text{S}_8]$ (**1**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 8.1). Die wichtigsten kristallographischen Daten sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt. Einzelheiten zur Datensammlung sowie die Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter sind bereits publiziert [116].

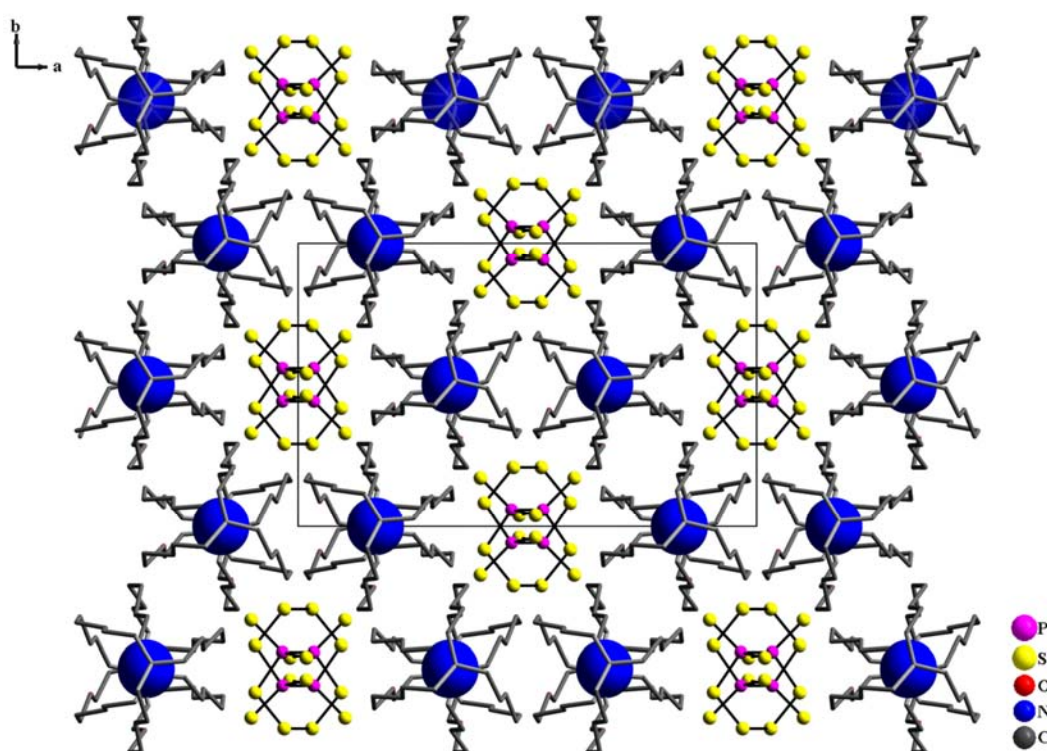


Abb. 8.1 Projektion der Kristallstruktur von $[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})]_2 [1,2\text{-P}_2\text{S}_8]$ entlang $[001]$.

Tabelle 8.1 Kristallographische Daten und Parameter der Intensitätsmessung von **1** und **2**

	1	2
Summenformel	C ₁₈ H ₄₀ N ₃ O ₆ S ₄ P	C ₂₄ H ₅₈ N ₂ O ₁₃ S ₈ P ₂
Molmasse / g mol ⁻¹	553,74	901,4
Messtemperatur / K	223(2)	223(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /c
Gitterparameter <i>a</i> / pm	2032,7(2)	2121,3(2)
<i>b</i> / pm	1243,6(2)	865,5(1)
<i>c</i> / pm	2244,6(2)	2345,4(2)
β / °	98,64(1)	91,961(8)
Zellvolumen <i>V</i> _{EZ} / 10 ⁶ pm ³	5609,4(1)	4303,6(8)
Formeleinheiten pro EZ	8	4
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	1,311	1,391
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0,431	0,544
<i>F</i> (000)	2368	1912
θ - Meßbereich / °	1,00 – 25,35	1,0 – 25,00
Indexbereich	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 25
	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 10
	-26 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Anzahl der gemessenen Reflexe	30474	50129
Anzahl der unabhängigen Reflexe	5140	7540
<i>R</i> _{int}	0,0974	0,0924
Anzahl der freien Parameter	442	673
<i>R</i> 1 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0775	0,0868
w <i>R</i> 2 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0987	0,1188
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0,1003	0,1063
w <i>R</i> 2 (alle Daten)	0,1346	0,1424
Goodness-of-fit (<i>F</i> ²)	1,114	1,058
Restelektronendichte (e ⁻ /Å ³)	0,557 / -0,273	0,707 / -0,673

Die Struktur wird aus $[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})]^+$ -Ionen und $[\text{1,2-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ionen (Tab. 8.1 und Tab. 8.2) aufgebaut.

Nahezu keine Wechselwirkungen herrschen zwischen $[\text{1,2-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ionen und $[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})]^+$ -Ionen in der Struktur. Das $[\text{1,2-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ion wirkt als "ion-pair" und hat von dem Kation einen Abstand von 4,696 Å [117]. Die quasi-sphärischen Kationen bilden entlang der *c*-Achse 1D-Kanäle, in denen die zyklischen $[\text{1,2-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ionen liegen (Abb. 8.2).

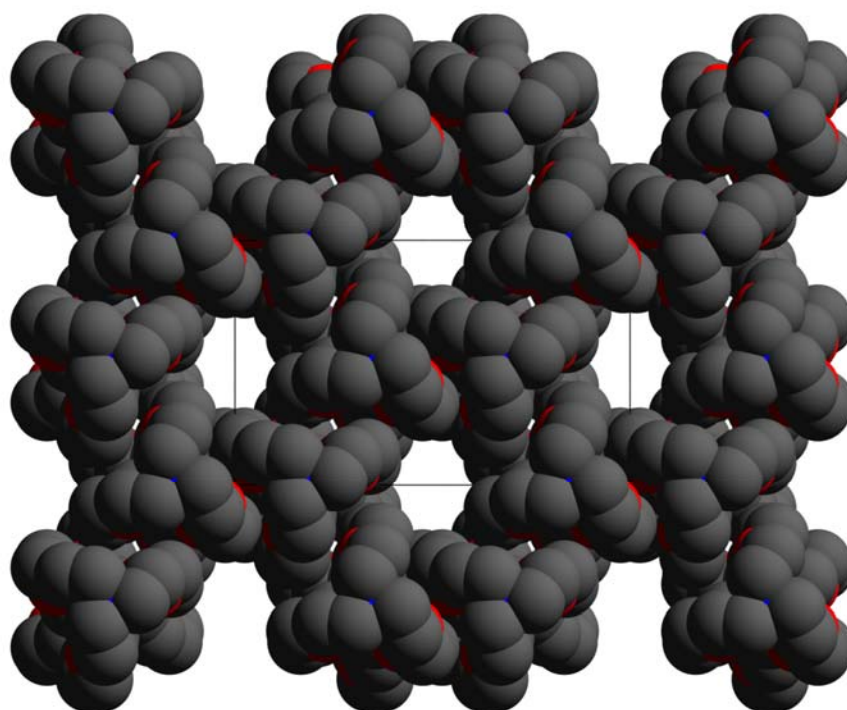
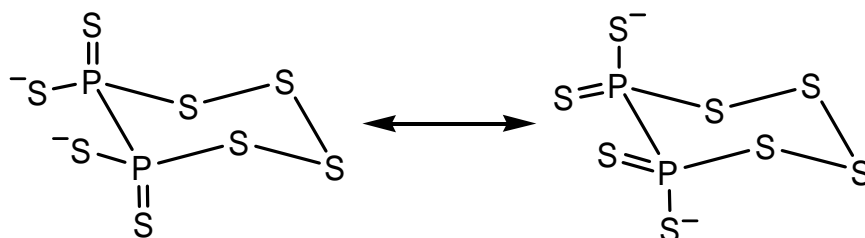


Abb. 8.2 Projektion von 1D-Kanälen entlang [001].

Das verzerrte Ammoniumion ist in dem Kryptand-Ligand platziert und ist vierfach durch drei $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$ -Bindungen ($\text{N-H} \cdots \text{O}$ -Abstände 2,855–2,877 Å und $\text{N-H} \cdots \text{O}$ -Winkel 151,3 – 158,9°) und eine $\text{N-H} \cdots \text{N}$ -Bindung ($\text{N-H} \cdots \text{N}$ -Bindung mit 2,926 Å und $\text{N-H} \cdots \text{N}$ -Winkel 173,2°) koordiniert (Abb. 8.3 und Tab. 8.3 und 8.4). Die Konformation des $[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})]^+$ -Kations ist vergleichbar mit der in $[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})] \text{SCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [118].

Zentrales Motiv in der Kristallstruktur ist das $[\text{1,2-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ion. Im Anion liegt ein sechsgliedriger Ring in der Sesselkonformation vor, der dem S_6 -Molekül ähnlich ist (Abb. 8.4). Zwei der Ringatome sind Phosphoratome. Im Gegensatz zu den bekannten $[\text{1,3-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ - und

$[1,4\text{-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ionen [113-115] nehmen die Phosphoratome hier die Positionen 1,2 ein. Wie auch in den $[1,3\text{-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ - und $[1,4\text{-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ionen sind die terminalen PS-Bindungen kürzer als die im Ringgerüst. Eine Formulierung gemäß Mesomerie könnte benutzt werden:



Dabei muss der linken Grenzformel aus folgenden Gründen etwas mehr Gewicht zugesprochen werden:

- Von den terminalen P–S-Bindungen sind die axialen ein wenig kürzer als die äquatorialen;
- Die Bindungswinkel $S_{\text{ax}} - \text{P} - \text{S}$ sind deutlich größer als $S_{\text{eq}} - \text{P} - \text{S}$ (Tab. 8.3).

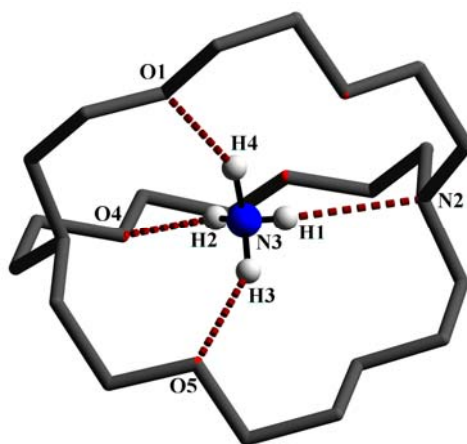


Abb. 8.3 $[\text{NH}_4]^+$ -Koordination im $[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})]^+$ -Ion

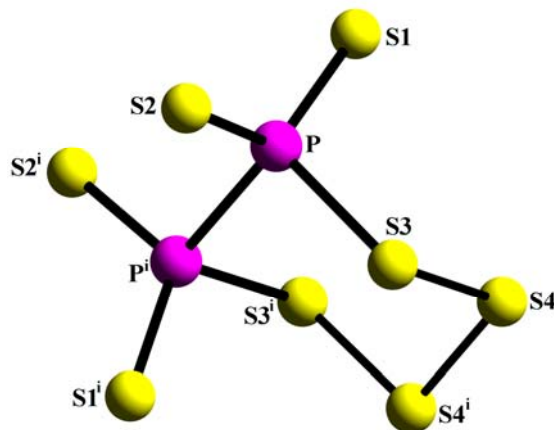


Abb. 8.4 Das $[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ion in $[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})]_2[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]$

Tabelle 8.2 Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] in $[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})]_2 [1,2\text{-P}_2\text{S}_8]$ (**1**) and $[\text{NH}_4(18\text{-crown-6})]_2 [1,2\text{-P}_2\text{S}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**).

	Wyckoff-Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
$[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})]_2 [1,2\text{-P}_2\text{S}_8]$ (1)					
S(1)	8f	−0,0179(1)	0,5391(1)	0,1346(1)	67(1)
S(2)	8f	0,1023(1)	0,6711(1)	0,2330(1)	71(1)
S(3)	8f	0,0937(1)	0,4176(1)	0,2414(1)	51(1)
S(4)	8f	0,0305(1)	0,2912(1)	0,2175(1)	53(1)
P	8f	0,0341(1)	0,05585(1)	0,2145(1)	41(1)
O(1)	8f	0,0803(2)	−0,1426(3)	0,5220(2)	45(1)
O(2)	8f	0,0472(2)	−0,0877(3)	0,3973(2)	48(1)
O(3)	8f	0,2720(2)	−0,1008(4)	0,4133(2)	59(1)
O(4)	8f	0,2931(2)	−0,0688(3)	0,5398(2)	50(1)
O(5)	8f	0,1454(2)	0,1880(3)	0,5394(2)	48(1)
O(6)	8f	0,1659(2)	0,2143(3)	0,4190(2)	59(1)
N(1)	8f	0,1805(2)	−0,0199(4)	0,6049(2)	44(1)
N(2)	8f	0,1561(3)	0,0146(6)	0,3408(2)	71(2)
N(3)	8f	0,1686(2)	−0,0017(4)	0,4721(2)	36(1)
C(1)	8f	0,1439(3)	−0,1157(6)	0,6198(3)	56(2)
C(2)	8f	0,0755(3)	−0,1309(6)	0,5840(3)	53(1)
C(3)	8f	0,0166(3)	−0,1617(6)	0,4867(3)	58(2)
C(4)	8f	0,0244(3)	−0,1826(5)	0,4231(3)	54(2)
C(5)	8f	0,0584(5)	−0,1097(8)	0,3373(3)	63(2)
C(6)	8f	882(5)	−0,0118(11)	0,3121(4)	66(3)
C(7)	8f	0,2028(6)	−0,0723(11)	0,3199(4)	71(3)
C(8)	8f	0,2727(5)	−0,0643(10)	0,3542(4)	94(3)
C(9)	8f	0,3367(3)	−0,0954(5)	0,4487(4)	61(2)
C(10)	8f	0,3339(3)	−0,1375(5)	0,5095(3)	59(2)
C(11)	8f	0,2911(3)	−0,1061(6)	0,5991(3)	58(2)
C(12)	8f	0,2520(3)	−0,0288(6)	0,6312(3)	58(2)

Fortsetzung Tab. 8.2.

C(13)	8f	0,1496(3)	0,0753(5)	0,6280(3)	56(2)
C(14)	8f	0,1714(3)	0,1829(5)	0,6017(3)	58(2)
C(15)	8f	0,1583(4)	0,2914(5)	0,5152(4)	66(2)
C(16)	8f	0,1315(4)	0,2915(6)	0,4500(5)	78(2)
C(17)	8f	0,1406(5)	0,2114(8)	0,3566(4)	88(3)
C(18)	8f	0,1733(5)	0,1257(9)	0,3256(4)	89(3)
[NH₄(18-crown-6)]₂ [1,2-P₂S₈] · H₂O (2)					
S(1)	4e	0,2315(1)	0,6097(3)	0,6429(1)	58(1)
S(2)	4e	0,1208(1)	0,6052(3)	0,5295(1)	48(1)
S(3)	4e	0,2572(1)	0,3835(2)	0,5414(1)	49(1)
S(4)	4e	0,2399(2)	0,3493(3)	0,4548(1)	71(1)
S(5)	4e	0,2942(1)	0,5121(4)	0,4169(1)	60(1)
S(6)	4e	0,2448(1)	0,7146(3)	0,4278(1)	55(1)
S(7)	4e	0,2251(2)	0,9739(3)	0,5220(1)	62(1)
S(8)	4e	0,3576(1)	0,7346(3)	0,5374(1)	49(1)
P(1)	4e	0,2096(1)	0,5953(3)	0,5599(1)	74(1)
P(2)	4e	0,2675(1)	0,7724(3)	0,5159 (1)	46(1)
O(1)	4e	0,4769(3)	0,3797(7)	0,5804(3)	47(2)
O(2)	4e	0,4078(3)	0,1536(7)	0,6395(3)	51(2)
O(3)	4e	0,3315(3)	0,2492(7)	0,7317(3)	52(2)
O(4)	4e	0,3710(3)	0,5227(7)	0,7880(3)	48(1)
O(5)	4e	0,4371(3)	0,7557(7)	0,7299(2)	44(1)
O(6)	4e	0,5173(3)	0,6502(6)	0,6422(2)	40(1)
O(7)	4e	0,1464(3)	0,4310(7)	0,1971(3)	57(2)
O(8)	4e	0,0461(3)	0,3334(7)	0,1200(3)	53(2)
O(9)	4e	−0,0343(3)	0,5721(7)	0,0801(2)	50(2)
O(10)	4e	−0,0460(3)	0,8458(6)	0,1457(2)	43(1)
O(11)	4e	0,0558(3)	0,9341(7)	0,2225(2)	41(1)

Fortsetzung Tab. 8.2.

O(12)	4e	0,1321(3)	0,6938(8)	0,2675(3)	52(2)
O(13)	4e	0,3705(6)	0,0440(14)	0,4441(3)	62(3)
N(1)	4e	0,3858(4)	0,4991(9)	0,6599(4)	42(2)
N(2)	4e	0,0797(5)	0,8177(11)	0,6423(4)	46(2)
C(1)	4e	0,4790(5)	0,2172(10)	0,5674(4)	54(2)
C(2)	4e	0,4168(5)	0,1512(12)	0,5790(4)	53(2)
C(3)	4e	0,3516(5)	0,0791(12)	0,6546(6)	62(3)
C(4)	4e	0,3461(5)	0,0911(11)	0,7172(5)	60(3)
C(5)	4e	0,3282(5)	0,2718(13)	0,7908(5)	58(3)
C(6)	4e	0,3165(5)	0,4387(14)	0,8028(5)	57(3)
C(7)	4e	0,3659(5)	0,6856(11)	0,8016(4)	49(2)
C(8)	4e	0,4273(5)	0,7593(11)	0,7899(4)	49(2)
C(9)	4e	0,4945(4)	0,8290(10)	0,7159(4)	44(2)
C(10)	4e	0,5041(4)	0,8101(9)	0,6533(4)	42(2)
C(11)	4e	0,5289(5)	0,6247(10)	0,5831(4)	43(2)
C(12)	4e	0,5380(6)	0,4564(12)	0,5719(4)	50(2)
C(13)	4e	0,1376(6)	0,2749(12)	0,1773(7)	76(4)
C(14)	4e	0,1082(6)	0,2768(14)	0,1182(6)	71(3)
C(15)	4e	0,0159(7)	0,3359(12)	0,0644(4)	70(4)
C(16)	4e	−0,0465(6)	0,4145(12)	0,0672(4)	57(3)
C(17)	4e	−0,0896(5)	0,6657(12)	0,0783(4)	52(2)
C(18)	4e	−0,0691(5)	0,8294(11)	0,0885(4)	47(2)
C(19)	4e	−0,0270(5)	0,0029(9)	0,1566(4)	44(2)
C(20)	4e	−0,0026(5)	0,0118(8)	0,2179(4)	50(2)
C(21)	4e	0,818(5)	0,9345(13)	0,2806(4)	50(2)
C(22)	4e	0,1441(5)	0,8511(12)	0,2817(4)	50(2)
C(23)	4e	0,1889(5)	0,6066(14)	0,2658(5)	61(3)
C(24)	4e	0,1728(5)	0,4414(13)	0,2530(6)	64(3)

^{a)} $U_{eq} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$

Der P–P-Abstand beträgt 227,0 pm und liegt damit im Bereich des kovalenten Radius von Phosphor. Dagegen ist die P–S(3)-Bindungslänge (216,1 pm) nicht länger als die Summe kovalenter Einfachbindungsradien und ist vergleichbar mit der in $(\text{PPh}_4)_2$ [1,3- P_2S_8] (210,5 pm) [113] und in $[(\text{Py})_2\text{H}]_2$ [1,4- P_2S_8] (213,6 pm) [115]. Die P–S(1)-Bindungslänge ist mit 195,7 pm deutlich kürzer und entspricht einer Doppelbindung.

$[\text{NH}_4(18\text{-Krone-6})]_2$ [1,2- P_2S_8] \cdot H_2O (**2**) kristallisiert auch in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 8.5). Die Struktur besteht aus $[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})]^+$ -Einheiten, $[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ionen und Wassermolekülen.

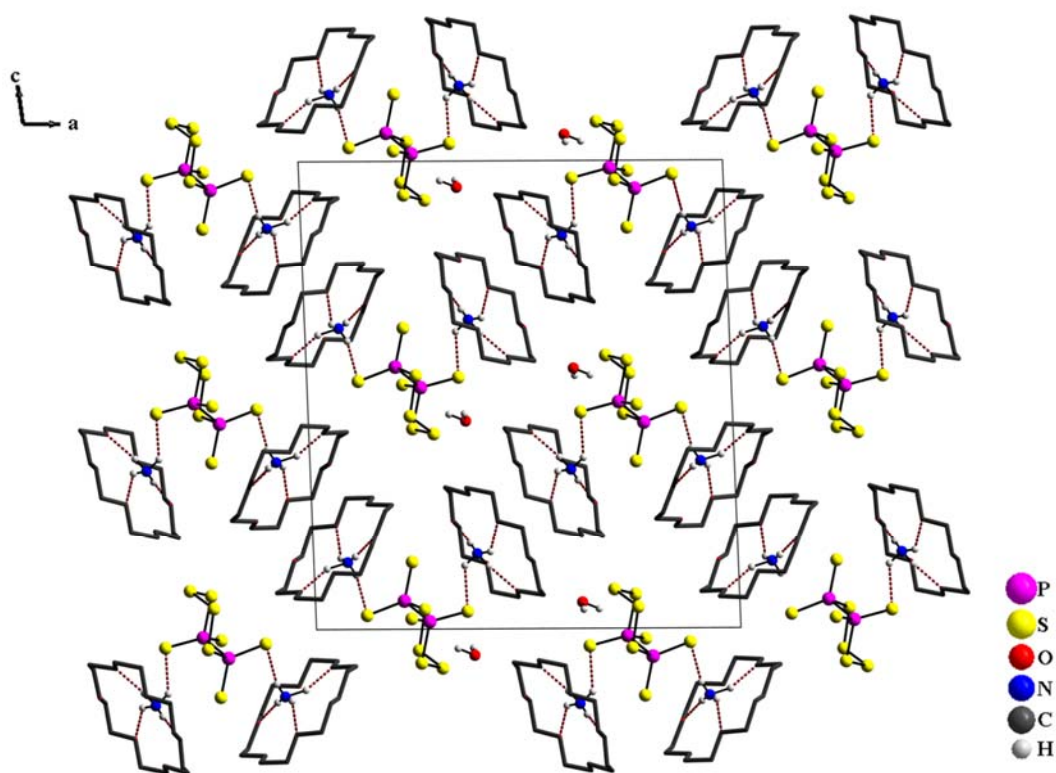


Abb. 8.5 Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{NH}_4(18\text{-Krone-6})]_2$ [1,2- P_2S_8] \cdot H_2O entlang b (H-Brücken gestrichelt).

Für den 18-Krone-6-Ring wird eine pseudo- D_{3d} -symmetrische Konformation beobachtet [83], mit normalen Bindungslängen und –winkeln. Die $[\text{NH}_4]^+$ -Ionen erreichen die Koordinationszahl 4 durch die H-Brücken mit drei O-Atomen der 18-Krone-6 (in 1-, 3-, 5-Stellung) und einem Schwefel des $[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ions (Abb. 8.6 und Tab. 8.3 und Tab. 8.4).

Tabelle 8.3 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in $[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})]_2[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]$ und $[\text{NH}_4(18\text{-Krone-6})]_2[1,2\text{-P}_2\text{S}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})]_2[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]$ (1)			
P – S(1)	195,7(2)	P – P ⁱ	227,0(3)
P – S(2)	196,7(3)	N(3) – H(1)	659(8)
P – S(3)	216,1(2)	N(3) – H(2)	908(9)
S(3) – S(4)	205,1(2)	N(3) – H(1)	947(3)
S(4) – S(4) ⁱ	205,1(3)	N(3) – H(1)	101,2(3)
S(1) – P – S(2)	123,3(1)	S(3) – S(4) – S(4) ⁱ	103,7(1)
S(1) – P – S(3)	111,1(1)	H(1) – N(3) – H(2)	110,3(1)
S(2) – P – S(3)	99,9(1)	H(1) – N(3) – H(3)	93,7(1)
S(1) – P – P ⁱ	109,7(1)	H(2) – N(3) – H(3)	121,4(1)
S(2) – P – P ⁱ	109,8(1)	H(1) – N(3) – H(4)	101,4(1)
S(3) – P – P ⁱ	100,4(1)	H(2) – N(3) – H(4)	110,7(1)
S(4) – S(3) – P	104,3(1)	H(3) – N(3) – H(4)	115,7(1)
$[\text{NH}_4(18\text{-Krone-6})]_2[1,2\text{-P}_2\text{S}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)			
P(1) – S(1)	198,7(3)	P(1) – P(2)	223,8(3)
P(1) – S(2)	199,5(3)	N(1) – H(1)	881(1)
P(1) – S(3)	214,4(3)	N(1) – H(2)	891(1)
S(3) – S(4)	207,3(4)	N(1) – H(3)	901(1)
S(4) – S(5)	204,3(5)	N(1) – H(4)	972(1)
S(5) – S(6)	206,3(4)	N(2) – H(5)	786(1)
P(2) – S(6)	216,7(3)	N(2) – H(6)	788(1)
P(2) – S(7)	197,0(3)	N(2) – H(7)	842(1)
P(2) – S(8)	198,7(3)	N(2) – H(8)	867(1)
S(1) – P(1) – S(2)	122,3(1)	S(4) – S(5) – S(6)	103,6(1)
S(1) – P(1) – S(3)	99,0(1)	S(5) – S(6) – P(2)	102,5(1)
S(2) – P(1) – S(3)	114,2(1)	S(7) – P(2) – S(8)	124,4(1)
P(1) – S(3) – S(4)	104,6(1)	S(6) – P(2) – S(7)	100,7(2)
S(1) – P(1) – P(2)	107,1(1)	S(6) – P(2) – S(8)	112,6(2)
S(2) – P(1) – P(2)	109,4(1)	S(6) – P(2) – P(1)	100,5(1)
S(3) – P(1) – P(2)	102,9(1)	S(7) – P(2) – P(1)	108,4(2)
S(3) – S(4) – S(5)	104,2(1)	S(8) – P(2) – P(1)	108,0(1)

Tabelle 8.4 H-Brücken [pm] und -winkel [°] in $[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})]_2[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]$ (1) und $[\text{NH}_4(18\text{-Krone-6})]_2[1,2\text{-P}_2\text{S}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2).

D – H ... A	H ... A / pm	D ... A / pm	D – H ... A / °
$[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})]_2[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]$			
N(3) – H(1) ... N(2)	227,0	292,6	173,2
N(3) – H(2) ... O(4)	200,6	287,3	158,9
N(3) – H(3) ... O(5)	201,0	287,7	151,3
N(3) – H(4) ... O(1)	191,7	285,5	152,7
$[\text{NH}_4(18\text{-Krone-6})]_2[1,2\text{-P}_2\text{S}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$			
N(1) – H(1) ... O(5)	228,1	294,9	132,3
N(1) – H(2) ... O(3)	210,8	299,6	176,0
N(1) – H(3) ... O(1)	202,6	291,9	173,7
N(1) – H(4) ... S(8)	278,4	355,7	137,3
N(2) – H(5) ... O(7)	217,4	292,1	157,2
N(2) – H(6) ... O(11)	218,2	297,2	151,5
N(2) – H(7) ... S(2)	265,4	346,6	146,4
N(2) – H(8) ... O(9)	214,7	298,1	159,7
O(13) – H(A) ... S(8)	257,6	347,5	156,9
O(13) – H(B) ... S(7)	290,2	369,1	140,9

Der Abstand des N(1) von der durch die Sauerstoffatome der 18-Krone-6 aufgespannten Ebene beträgt 106,4 pm und von N(2) 104,1 pm. Vergleicht man diese Werte mit dem Ionenradius des $[\text{NH}_4]^+$ -Ions, so wird für die $[\text{NH}_4(18\text{-Krone-6})]_2[1,2\text{-P}_2\text{S}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Verbindung eine "sunrise Koordination" klar erkennbar [119] (Abb. 8.6). Im $[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Anion liegt ein sechsgliedriger Ring in Sesselkonformation vor, der dem S_6 -Molekül ähnlich ist (Abb. 8.4) [120] und die gleiche Struktur hat wie in $[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})]_2[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]$.

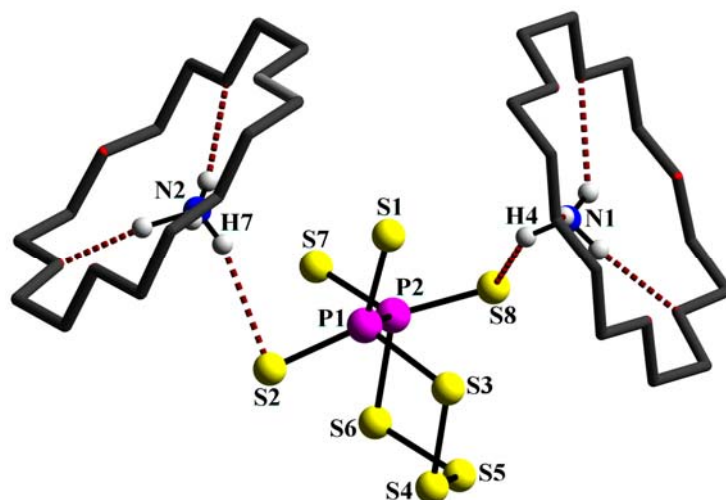


Abb. 8.6. Koordination des $[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Anions in $[\text{NH}_4(18\text{-Krone-6})]_2 [1,2\text{-P}_2\text{S}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

8.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die kompletten Schwingungsspektren der Titelverbindungen ($3500\text{--}50\text{ cm}^{-1}$) zeigen Valenz- und Deformationsschwingungen der Ammonium-2.2.2-Kryptand-Einheit, des $[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ions für Verbindung **1**, und der Ammonium-18-Krone-6-Einheit, des $[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ions und H_2O -Moleküle für Verbindung **2**. Die schwingungsspektroskopisch relevante Struktureinheit ist die $[\text{P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Gruppierung (Abb. 8.7 und Tab. 8.5). Die Raman- und IR-Frequenzen für Ammonium-, 2.2.2-Kryptand-, 18-Krone-6-Einheiten und H_2O sind als Fußnote ^[1] aufgelistet. Für $[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})]^-$, $[\text{NH}_4(18\text{-Krone-6})]^-$ -Einheiten und für Wasser [121, 122] sind die charakteristische Frequenzen wie folgend: Für 2.2.2-Kryptand und 18-Krone-6 die Valenzschwingungen, $\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$ liegen bei $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$; die Kombinationsbanden bei $2656\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$; die Deformationsbanden $\delta(\text{CH}_2)$ bei $1413\text{--}1496\text{ cm}^{-1}$, $\omega(\text{CH}_2)$ bei $1300\text{--}1393\text{ cm}^{-1}$, die Torsionsbanden $\tau(\text{CH}_2)$ bei $1200\text{--}1290\text{ cm}^{-1}$; die asymmetrischen Valenzschwingungen $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ bei $1060\text{--}1175\text{ cm}^{-1}$ und die symmetrische Valenzschwingungen $\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$ bei $800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. H_2O - und $[\text{NH}_4]^+$ -Valenzschwingungen liegen über 3000 cm^{-1} und die korrespondierenden Deformationsschwingungen liegen bei 1630 und 1400 cm^{-1} . Die $[\text{NH}_4]^+$ -Schwingungsbanden stimmen mit denen in anderen Ammonium-Verbindungen überein [92].

Das Schwingungsspektrum des $[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ions kann mit den Schwingungsspektren von P_4S_7 und P_4S_{10} [123, 124], $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ [58], $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ [123] und vom S_6 -Molekül [125] verglichen werden. Das $[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ion besitzt C_1 -Symmetrie, d.h. alle Banden sollten IR- und Raman-aktiv sein. Die Betrachtung der Tabelle 8.5 zeigt, dass einige IR-Banden Kombinationsbanden sein können.

Ein Vergleich der Spektren von $[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ mit denen von Phosphorsulfiden und Thiophosphationen erlaubt die Zuordnung: Valenzschwingungen der terminalen PS_2 -Gruppe ($560\text{--}700\text{ cm}^{-1}$), Valenzschwingungen vom $[\text{P}_2\text{S}_4]$ -Ring ($340\text{--}550\text{ cm}^{-1}$), Deformationsschwingungen des $[\text{P}_2\text{S}_4]$ -Rings $200\text{--}320\text{ cm}^{-1}$ und die Deformationsschwingungen der terminalen PS_2 -Gruppe ($100\text{--}180\text{ cm}^{-1}$) und die Gitterschwingungen unter 100 cm^{-1} (Tab. 8.5).

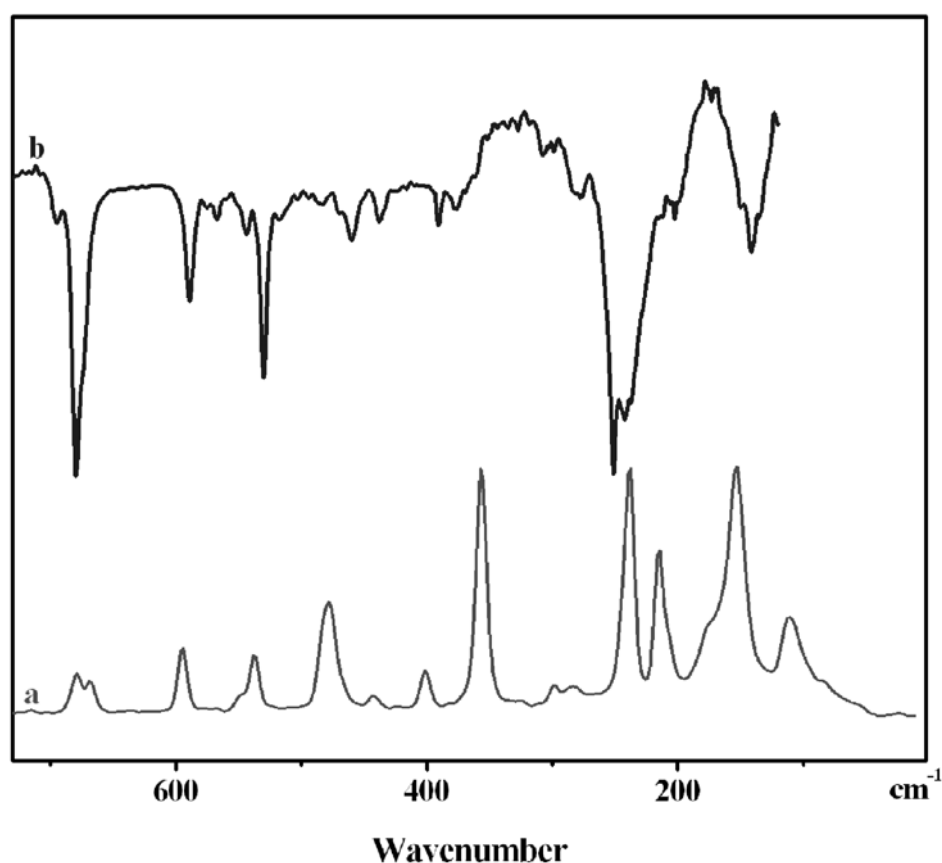


Abb. 8.5 RT-FT-Raman-(a // $\lambda_{\text{exc.}} = 1064\text{ nm}$) und FT-IR-Spektren (b) des $[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ions im kristallinen $[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})]_2 [1,2\text{-P}_2\text{S}_8]$ (Raman, intensity in arbitrary units; IR, Transmittance).

Tabelle 8.5 Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) mit Intensitätsangaben und Zuordnung von $[\text{NH}_4(2.2.2\text{-Kryptand})]_2 [1,2\text{-P}_2\text{S}_8]$ (**1**) und $[\text{NH}_4(18\text{-Krone-6})]_2 [1,2\text{-P}_2\text{S}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**).

1		2		S₆ [83]		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
695 w	676 m					} νPS_2
680 vs	662 m	677 vs	679 m	667 w*		
		667 sh	665 m			
589 s	596 m-s	596 s	595 m	593 m*		
560 vw						
543 vw**	540 m		543 vw, sh			} $\nu [\text{P}_2\text{S}_4]_{\text{Ring}}$
530 s	531 w	536 s	537 m	520 w*		
485 vw	482 s	484 w	478 s		471 vs	
471 vw		477 vw				
460 m**				463 s		
437 m	437 vw	445 m	441 vw		448 s	
		428 w				
390 m	400 m	418 m				
380 m	389 vw	402 s	401 m	390 vw		
344 vw	351 vs		356 vs			
308 vw				313 s		} $\delta [\text{P}_2\text{S}_4]_{\text{Ring}}$
299 vw	299 vw		302 vw			
278 w, br	278 vw		283 vvw			
251 vs		256 vs			262 s	
242 sh		242 w				
	239 vs	231 w	238 vs			
		228 m				
218 vw, sh	218 s	216 sh	215 s			
203 vw		206 w-m			202 s	
173 vw				180 s		} δPS_2
157 sh	160 sh	159 w-m	160 vw, br			
142 m, br	150 vs		153 vs			
133 vw, sh		123 m				
	112 m		111 m-s			
	82 vw				79 s	Gitterschwing.

a) Abkürzungen: ν : stretching, δ : bending, τ : torsion; estimated intensities: s : strong, m : medium, w : weak, v : very, sh : shoulder.

*) Kombinationsbanden.

**) Kombinationsbanden?

9 Synthese und Charakterisierung von Verbindungen mit dem $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -konformationsisomeren $[\text{CX}_3\text{SO}_3]^-$ -Anion (X = H, F)

9.1 Kronenether-Komplexe der Alkalimetalltrifluormethansulfonate mit der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{M}(\text{Krone})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (M = Na, Rb, Cs, Krone = 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6)

9.1.1 Problemstellung

Seit der erstmaligen Synthese von „Kronenethern“ durch *Pedersen* [126] ist das Interesse an solchen makrozyklischen Molekülen als mehrzählige Liganden für Metallionen ständig gestiegen, wie eine Vielzahl von Übersichtsartikeln belegt [127-130]. Dies gilt auch und besonders für Alkalimetall-Ionen, die in Form der Chloride, Nitrate, Perchlorate etc. eingesetzt wurden; von vielen Komplexen konnten Einkristalle erhalten und die Kristallstrukturen bestimmt werden.

Im Rahmen unserer Untersuchungen wurde eine Betrachtung der zum Hexathiodiphosphat(IV)-Anion, konformationsisomeren ähnlichen $[\text{CX}_3\text{SO}_3]^-$ -Ionen (X = H, F) durchgeführt. So wurden neue Kronenether-Alkalimetalltrifluoromethansulfonate und einige Kronenether-Komplexe mit ionischen Flüssigkeiten dargestellt und strukturell charakterisiert

9.1.2 Darstellung und Eigenschaften

Alle Arbeiten wurden in Schlenkrohrtechnik unter nachgereinigtem Argonschutzgas durchgeführt. Die verwendete ionische Flüssigkeit wurde nach gebräuchlichen Methoden getrocknet, unter Inertgas destilliert und aufbewahrt. Die Kronenether 18-Krone-6, 15-Krone-5 und 12-Krone-4 wurden mehrere Wochen über Phosphorpentoxid unter vermindertem Druck getrocknet.

Die neuen Alkalimetalltrifluormethansulfonat-Komplexe: Natrium[bis(12-Krone-4)]trifluormethansulfonat (**1**), Natrium(15-Krone-5)trifluormethansulfonat (**2**), Rubidium(18-Krone-6)trifluormethansulfonat (**3**) und Cäsium(18-Krone-6)trifluormethansulfonat (**4**) wurden durch die Reaktion von Alkalimetallhalogeniden und 1-Butyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat mit den entsprechenden Kronenethern präpariert. Die Reaktionsgemische wurden auf 350 °C erhitzt bis klare farblose Lösungen entstanden. Die Lösungen wurden unter Stickstoff- und Feuchtigkeitsausschluss bei Raumtemperatur stengelassen bis farblose plättchenförmige Kristalle der entsprechenden Alkalimetalltrifluormethansulfonate aus den Lösungen kristallisierten.

9.1.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die wichtigsten kristallographischen Daten sind in Tabelle 9.1.1 zusammengestellt. Einzelheiten zur Datensammlung sowie die Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter sind bereits publiziert [66].

Die Struktur des [Bis(12-Krone-4)]trifluormethansulfonat-Komplexes (**1**) besteht aus $[Na(12-Krone-4)_2]$ -Kationen und fehlgeordneten $[CF_3SO_3]^-$ -Ionen (Triflat-Anionen) (Abb. 10.1.1).

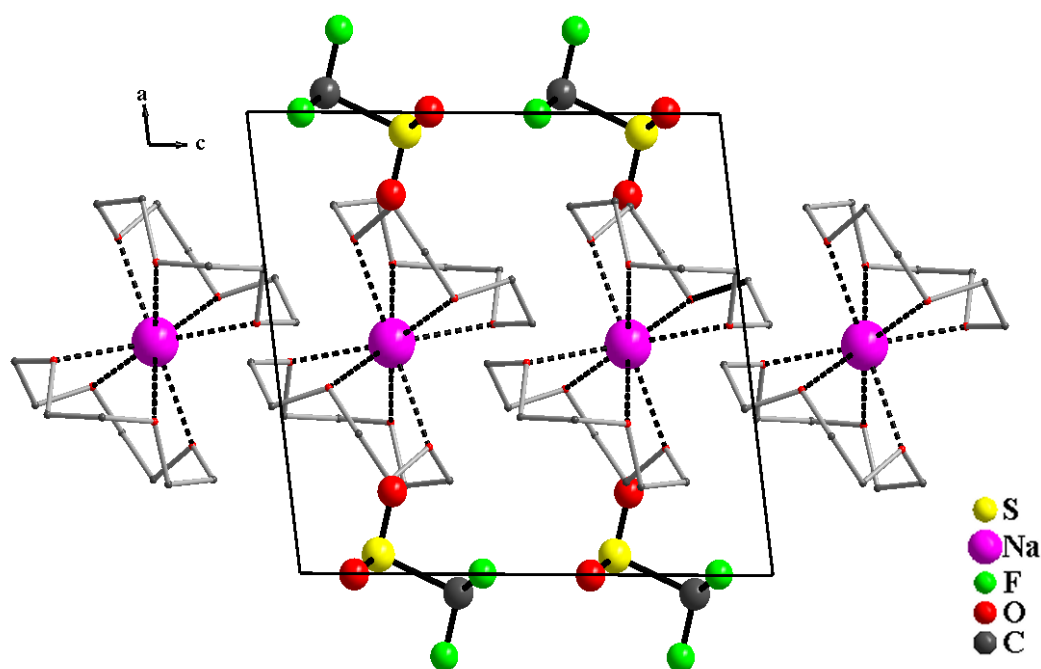


Abb. 9.1.1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[Na(12-Krone-4)_2][CF_3SO_3]$ entlang $[010]$.

Es liegt eine Verbindung mit einem komplexen, sandwichartig gebautem Ion $[Na(12\text{-Krone-}4)_2]^+$ vor und als Gegenion ein freies, also unkoordiniertes, fehlgeordnetes Triflat-Anion, als „nacktes“ Anion.

Natrium wird von acht Sauerstoffatomen der zwei Kronenethermoleküle in Form eines quadratischen Antiprismas koordiniert mit Na – O-Abständen von 246,4 bis 251,9 pm. Der Abstand des Na^+ von der durch die Sauerstoffatome der 12-Krone-4 aufgespannten Ebene beträgt 151,0 pm (Abb. 9.1.2 und Tab. 9.1.2). Die Struktur des $[Na(12\text{-Krone-}4)_2]^+$ -Ions ist in der Literatur schon mehrfach beschrieben worden [58].

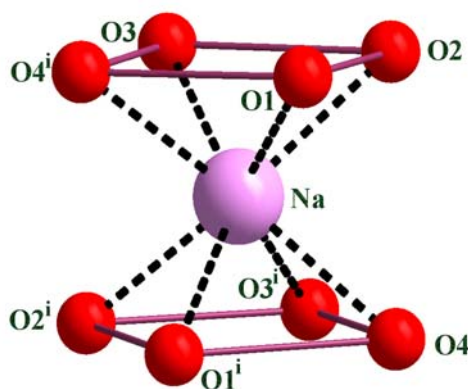


Abb. 9.1.2 Na-Koordination in $[Na(12\text{-Krone-}4)_2][CF_3SO_3]$ (1).

Das Triflat-Anion in **1** ist fehlgeordnet und wird durch Rotation um die S–C-Achse ineinander überführt. Es liegt in gestaffelter Konformation mit D_{3h} -Symmetrie vor, ähnlich wie beim Hexathiodiphosphat(IV), $[P_2S_6]^{4-}$ -Ion (Abb. 9.1.3, Abb. 9.1.4 und Tab. 9.1.2). Der S–C-Abstand ist mit 200,2 pm erwartungsgemäß wegen der Fehlordnung länger [131].

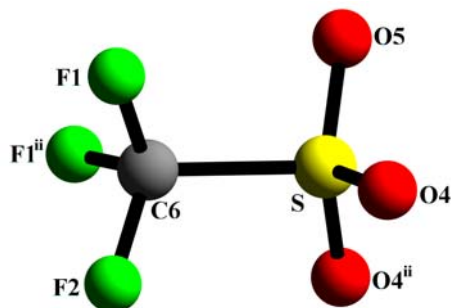


Abb. 9.1.3 $[CF_3SO_3]$ -Einheit

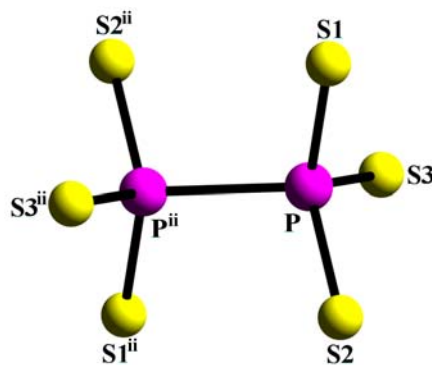


Abb. 9.1.4 $[P_2S_6]$ -Einheit

Die S–O-Abstände (C–F-Abstände) variieren zwischen 132,5 und 138,9 pm und die O–S–O-Winkel (F–C–F-Winkel) von 113,5 bis 116,8 °. Die Bindungslängen und –winkel des Triflat-Anions stimmen damit mit den früher bestimmten überein [132-135].

Natrium(15-Krone-5)trifluormethansulfonat (**2**) ist monomer aufgebaut (Abb. 9.1.5). Das Na^+ -Ion wird einseitig von den fünf Sauerstoffatomen des Kronenether-Liganden komplexiert (mit Na–O-Abständen von 244,2 bis 245,9 pm). Das von der Gegenseite zweizählig koordinierte Triflat-Anion weist zum Metall-Kation einem längeren Na–O-Abstand von 255,9 pm auf (Abb. 9.1.6 und Tab. 9.1.2). Der Abstand des Na^+ von der durch die Sauerstoffatome der 15-Krone-5 aufgespannten Ebene beträgt 78,1(1) pm.

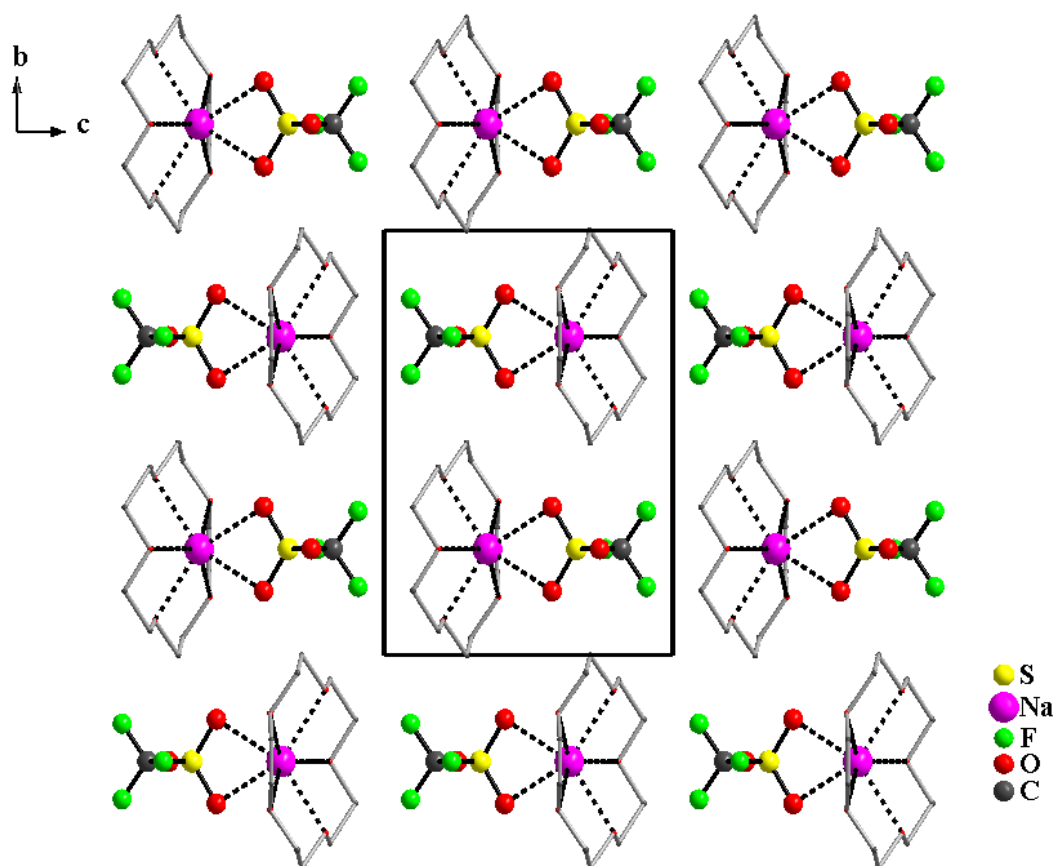


Abb. 9.1.5 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[Na(15\text{-Krone-5})][CF_3SO_3]$ entlang $[100]$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

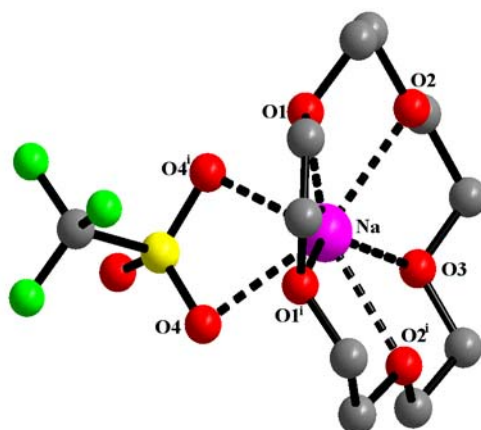


Abb. 9.1.6 Na-Koordination in $[Na(15\text{-Krone-5})][CF_3SO_3]$ (**2**).

Rubidium- (**3**) und Cäsium(18-Krone-8)trifluormethansulfonat-Komplexe (**4**) kristallisieren im monoklinen Kristallsystem mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit setzt sich aus jeweils einem 18-Krone-6-Ligand, einem Kation (Rb^+ in **3** und Cs^+ in **4**) sowie einem Trifluormethansulfonat-Anion zusammen, deren Atome sich alle auf allgemeinen Lagen befinden (Abb. 9.1.7).

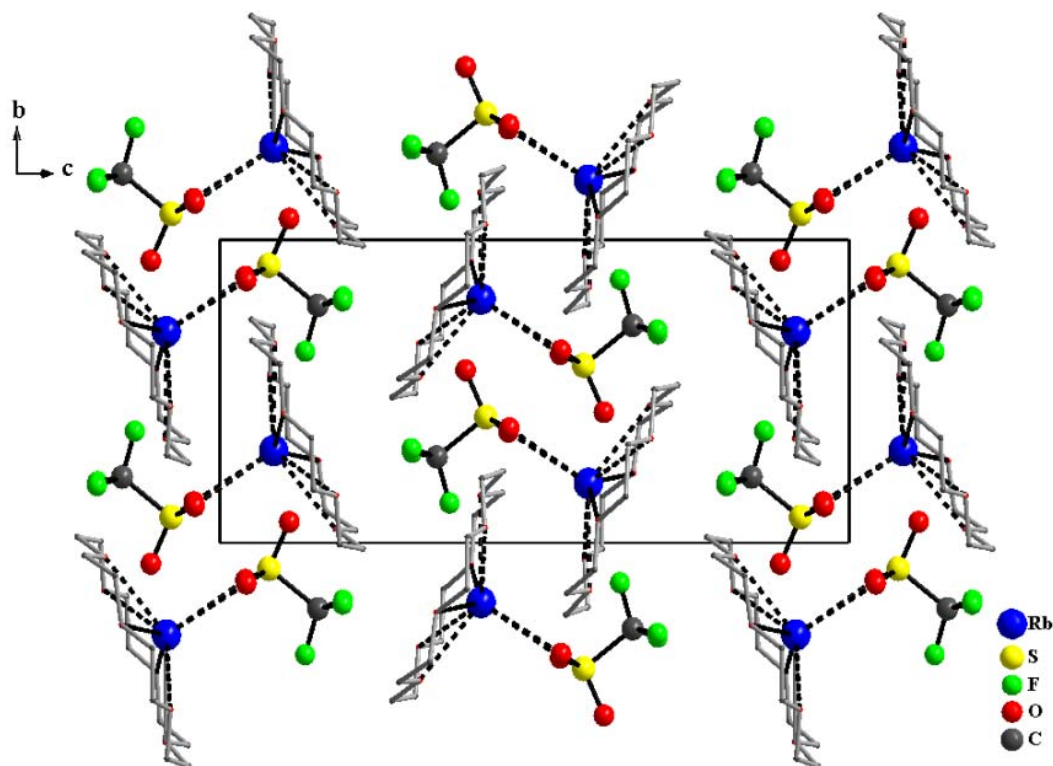


Abb. 9.1.7 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[Rb(18\text{-Krone-6})][CF_3SO_3]$ entlang $[100]$.

Die Kationen werden einseitig von den sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers und anderseitig von zwei Sauerstoffatomen des Anions (Abb. 9.1.8) koordiniert. Der Abstand des Kations von der durch die Sauerstoffatome der 18-Krone-8 aufgespannten Ebene beträgt 95,5 pm für Rb und 129,1 pm für Cs. Die Rb–O-Abstände variieren zwischen 290,6 und 305,8 pm in **3** und Cs–O-Abstände zwischen 303,7(6) und 320,8(7) pm in **4** (Tab. 9.1.2).

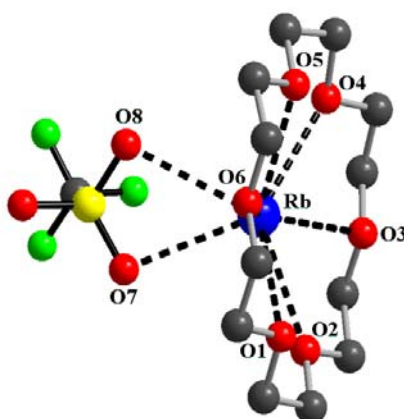


Abb. 9.1.8 Rb-Koordination in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**3**).

Die Triflat-Anionen (in **2-4**) liegen in gestaffelter Konformation vor (D_{3h} -Symmetrie), wie beim Hexathiophosphat(IV)-Anion. Die S–C-, C–F- und S–O-Bindungslängen der Triflat-Anionen stimmen damit mit den früher bestimmten Werten überein [132-135].

Tabelle 9.1.1 Kristallographische Daten und Parameter der Intensitätsmessung von 1-4.

	1	2	3	4
Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_{11}\text{F}_3\text{SNa}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{F}_3\text{SNa}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{F}_3\text{SRb}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{F}_3\text{SCs}$
Molmasse / g mol^{-1}	524,10	391,31	498,85	546,29
Messtemperatur / K	223(2)	223(2)	223(2)	223(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/m$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Gitterparameter a / pm	994,2(3)	794,9(2)	1284,7(5)	1287,1(3)
b / pm	1101,4(2)	1206,3(3)	844,8(2)	835,9(1)
c / pm	1080,1(3)	909,4(2)	2227,2(6)	1901,9(4)
β / °	97,30(2)	105,98(2)	122,90(3)	92,61(2)
Zellvolumen V_{EZ} / 10^6 pm^3	1173,1(4)	838,3(4)	2029,5(1)	2044,2(6)
Formeleinheiten pro EZ	2	2	4	4
Dichte (berechnet) / g cm^{-3}	1,484	1,550	1,633	1,775
Absorptionskoef. / mm^{-1}	0,232	0,286	2,610	1,981
F (000)	552	406	1016	1088
θ - Meßbereich / °	0,99 – 26,31	1,00 – 25,24	1,19 – 26,47	1,00 – 26,25
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11$	$-8 \leq h \leq 9$	$-13 \leq h \leq 14$	$-14 \leq h \leq 13$
	$-12 \leq k \leq 13$	$-13 \leq k \leq 13$	$-9 \leq k \leq 8$	$-9 \leq k \leq 8$
	$-12 \leq l \leq 12$	$-10 \leq l \leq 10$	$-24 \leq l \leq 24$	$-21 \leq l \leq 21$
Anzahl der gem. Reflexe	17934	13945	27888	16328
Anzahl der unab. Reflexe	2072	1358	2916	2929
R_{int}	0,0725	0,1119	0,0714	0,1033
Anzahl der freien Parameter	214	157	339	337
Extinktionskoeffizient	0,0061(2)	0,0019(2)	0,0014(1)	0,0024(2)
$R1$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,0804	0,0628	0,0603	0,0578
$wR2$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,1105	0,0869	0,0677	0,0901
$R1$ (alle Daten)	0,0919	0,0876	0,0781	0,0657
$wR2$ (alle Daten)	0,1233	0,1035	0,0944	0,0968
Goodness-of-Fit (F^2)	1,126	1,104	1,080	1,124
Restelektronendich. ($\text{e}^-/\text{\AA}^3$)	0,357 / –0,583	0,376 / –0,301	0,387 / –0,547	0,848 / –0,742

Tabelle 9.1.2 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in 1-4.

[Na(12-Krone-4)₂] [CF₃SO₃] (1)					
Na–O(1)	246,4(7)	S– O(5)	132,5(8)	O(5)–S–O(6)	116,8(5)
Na–O(1) ⁱ	246,4(7)	S– O(6)	134,0(8)	O(5)–S–O(7)	114,1(5)
Na–O(2)	247,0(7)	S– O(7)	138,9(6)	O(6)–S–O(7)	113,5(5)
Na–O(2) ⁱ	247,0(7)	S– C(9)	200,2(8)		
Na–O(3)	249,5(6)	C(9)–F(1)	132,5(8)	F(1)–C(9)–F(2)	116,8(5)
Na–O(3) ⁱ	249,5(6)	C(9)–F(2)	134,0(8)	F(1)–C(9)–F(3)	114,1(5)
Na–O(4)	251,9(6)	C(9)–F(3)	138,9(6)	F(2)–C(9)–F(3)	113,5(5)
Na–O(4) ⁱ	251,9(6)				
[Na(15-Krone-5)] [CF₃SO₃] (2)					
Na–O(1)	242,2(4)	S–O(4)	144,1(3)	O(4)–S–O(5)	116,1(2)
Na–O(1) ⁱⁱ	242,2(4)	S–O(4) ⁱⁱ	144,1(3)	O(4)–S–O(5) ⁱⁱ	116,1(2)
Na–O(2)	244,4(3)	S–O(5)	143,2(5)	O(5)–S–O(4) ⁱⁱ	112,4(3)
Na–O(2) ⁱⁱ	244,4(3)	S–C(6)	180,5(8)		
Na–O(3)	245,9(5)	C(6)–F(1)	133,1(5)	F(1)–C(6)–F(1) ⁱⁱ	107,8(6)
Na–O(3)	255,9(4)	C(6)–F(1) ⁱⁱ	133,1(5)	F(1)–C(6)–F(2)	105,9(5)
Na–O(4) ⁱⁱ	255,9(4)	C(6)–F(2)	133,9(9)	F(1) ⁱ –C(6)–F(2)	107,8(6)
[Rb(18-Krone-6)] [CF₃SO₃] (3)					
Rb–O(1)	290,6(6)	S–O(8)	142,4(6)	O(8)–S–O(9)	115,1(4)
Rb–O(2)	291,1(5)	S–O(9)	143,6(5)	O(8)–S–O(6)	114,5(3)
Rb–O(3)	291,6(5)	S–O(6)	144,2(6)	O(9)–S–O(6)	115,9(4)
Rb–O(4)	300,8(5)	S–C(13)	183,4(9)		
Rb–O(5)	302,5(5)	C(13)–F(1)	131,0(1)	F(1)–C(13)– F(2)	109,3(8)
Rb–O(6)	302,5(6)	C(13)–F(2)	133,4(9)	F(1)–C(13)– F(3)	107,9(9)
Rb–O(7)	304,4(5)	C(13)–F(3)	133,5(1)	F(2)–C(13)– F(3)	106,0(9)
Rb–O(8)	305,8(6)				
[Cs(15-Krone-5)] [CF₃SO₃] (4)					
Cs–O(1)	303,7(6)	S–O(6)	143,3(7)	O(6)–S–O(9)	115,7(4)
Cs–O(2)	303,7(6)	S–O(9)	143,4(7)	O(6)–S–O(8)	113,6(4)
Cs–O(3)	304,3(6)	S–O(8)	143,9(7)	O(9)–S–O(8)	115,2(4)
Cs–O(4)	316,4(6)	S–C(13)	179,0(1)		
Cs–O(5)	316,5(6)	C(13)–F(1)	131,0(1)	F(1)–C(13)–F(2)	107,9(9)
Cs–O(6)	318,4(7)	C(13)–F(2)	133,2(1)	F(1)–C(13)–F(3)	106,0(9)
Cs–O(7)	319,1(7)	C(13)–F(3)	137,8(1)	F(2)–C(13)–F(3)	109,3(8)
Cs–O(8)	320,8(7)				

i) -x+1, y, -z+1/2; ii) x, -y+3/2, z.

9.2 Natrium(1-ethyl-3-methylimidazolium)trifluormethansulfonat, $[\text{EMI}][\text{Na}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3]$

9.2.1 Problemstellung

Trifluormethansulfonat-Komplexe finden aufgrund ihrer interessanten physikalischen und strukturellen Eigenschaften zunehmende Aufmerksamkeit [136, 137]. Eine Reihe von Alkalimetalltriflat-Verbindungen zeigt bei Phasenübergängen in die jeweiligen rotationsfehlgeordneten Modifikationen in der Regel einen starken Anstieg der Kationenleitfähigkeit [138]. Außerdem bildet das Triflat-Anion, das eine ähnliche Konformation besitzt wie das Hexathiodiphosphat(IV)-Ion, mit dem quaternären Ammonium-Kation (z. B. Imidazol and Pyrrolidin) Salze mit niedrigen Schmelzpunkten, die sogenannten ionischen Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs).

In diesem Kapitel wird der erste homoleptische Triflat-Komplex, der durch Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$ mit der ionischen Flüssigkeit $[\text{EMI}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (EMI = 1-Ethyl-3-methylimidazolium) erhalten wurde, vorgestellt.

9.2.2 Darstellung und Eigenschaften

Alle Arbeiten wurden in Schlenkrohrtechnik unter nachgereinigtem Argonschutzgas durchgeführt. Die verwendete ionische Flüssigkeit wurde nach üblichen Methoden getrocknet und unter Inertgas destilliert und aufbewahrt. Die Darstellung des $\text{Na}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$ erfolgte aus stöchiometrischen Mengen der hochreinen Elemente (die über die Gasphase zur Reaktion gebracht wurden) in evakuierten Quarzampullen mit Quarztiegeleinsatz. Nach einer Aufheizphase (50 °C/h) und ca. 8-stündigem Tempern des schmelzflüssigen Reaktionsgemisches bei Temperaturen zwischen 800 und 900 °C sind würfelförmige gelbe Kristalle durch langsames Abkühlen (30 °C/h) der Probe erhältlich.

$[\text{EMI}][\text{Na}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3]$ wurde durch Reaktion von Natriumhexathiophosphat(V), $\text{Na}_2\text{P}_2\text{S}_6$, und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat präpariert. Das Reaktionsgemisch wurde

bei 350°C erhitzt, bis eine klare farblose Lösung entstand. Die Lösung wurde unter Stickstoff- und Feuchtigkeitsausschluss stehengelassen. Anschließend wurden farblose würfelförmige Kristalle der Titelverbindung aus der Lösung erhalten.

9.2.3 Röntgenographische Untersuchungen

$[EMI][Na_2(CF_3SO_3)_3]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 9.2.1). Die wichtigsten kristallographischen Daten sind in Tabelle 9.2.1 zusammengestellt. Einzelheiten zur Datensammlung sowie die Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter sind bereits publiziert [139].

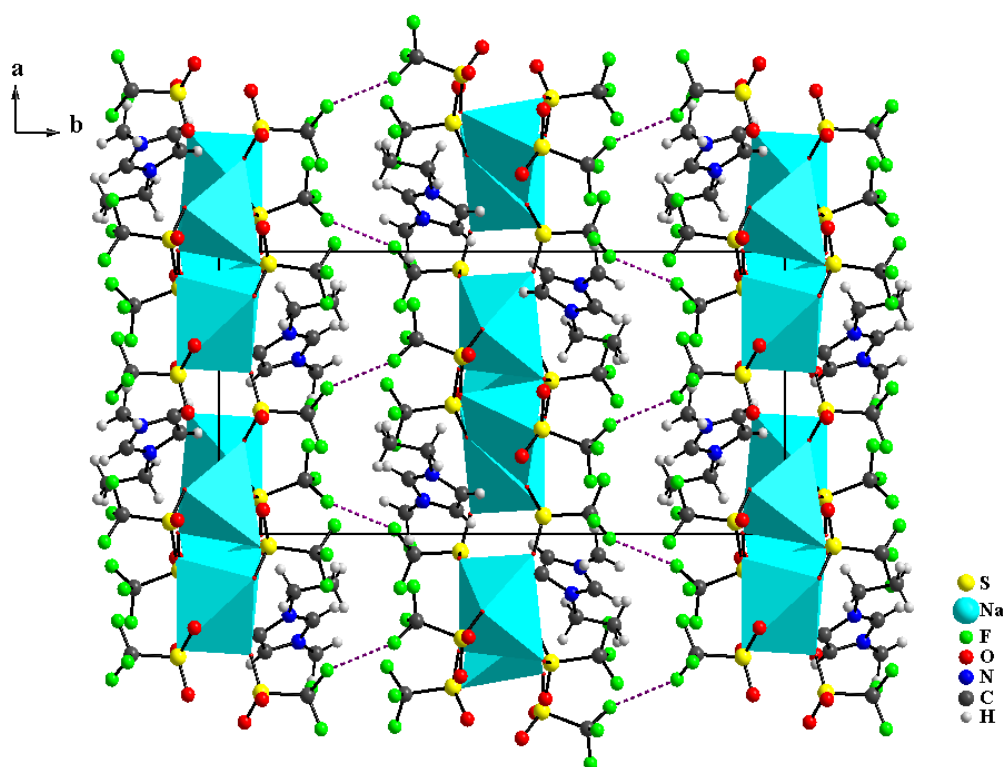


Abb. 9.2.1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[EMI][Na_2(CF_3SO_3)_3]$ entlang $[001]$.

Die Kristallstruktur des Natrium(1-ethyl-3-methylimidazol)trifluormethansulfonat, $[EMI][Na_2(CF_3SO_3)_3]$ besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen Na^+ -Ionen, drei kristallographisch unabhängigen $[CF_3SO_3]^-$ -Ionen, sowie einem $[EMI]^+$ -Ion der ionischen Flüssigkeit.

$[CF_3SO_3]^-$ -Anionen koordinieren ein- und zweizählig an die Metallzentren und bilden dabei diskrete anionische molekulare Einheiten.

Das Na(1)-Atom ist von fünf Sauerstoffatomen umgeben, die eine verzerrte trigonale Bipyramide bilden, mit einem O(3)–Na(1)–O(7)-Winkel $164,6^\circ$ (idealer Wert = $180,0^\circ$) (Abb. 9.2.2). Die Na–O-Abstände variieren zwischen 230,1 und 245,8 pm, mittlerer Wert 237,9 pm. Dieser Wert ist kürzer als der mittlere Na–O-Abstand in $Na[CF_3SO_3] \cdot H_2O$ (239,4 pm) für die Tieftemperatur-Modifikation und (241,9 pm) für die Raumtemperatur-Modifikation) [135].

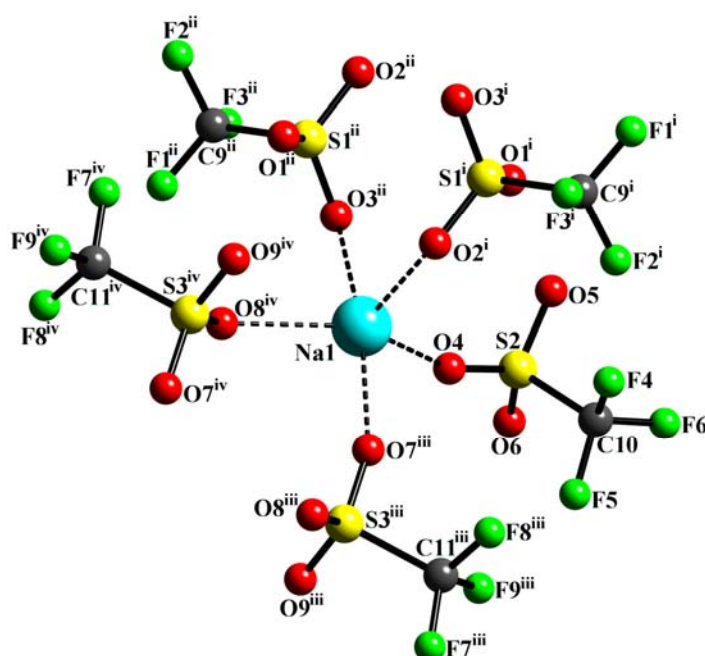


Abb. 9.2.2 Na(1)-Koordination in der Kristallstruktur von $[EMI][Na_2(CF_3SO_3)_3]$.

Das Na(2)-Atom ist von sechs Sauerstoffatomen koordiniert, die einen stark verzerrten Oktaeder bilden (Abb. 9.2.3 und Tab. 9.2.2), mit vier kurzen Na(2)–O-Abständen (von 232,7 bis 235,0 pm) und zwei längeren Na(2)–O-Abständen (260,4 und 271,7 pm). Die längeren Na(2) – O-Abstände befinden sich bei O(2) und O(3) eines zweizähligen Triflat-Anions [140].

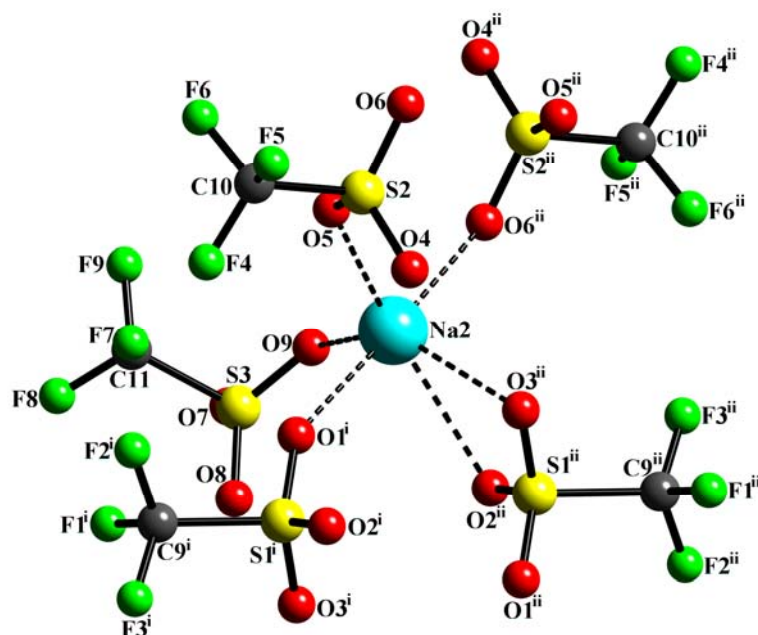


Abb. 9.2.3 Na(2)-Koordination in der Kristallstruktur von $[EMI][Na_2(CF_3SO_3)_3]$.

Vier $[NaO_x]$ -Polyeder ($x = 5/6$) sind untereinander eckenverknüpft und bilden Schichten. Diese Schichten wechseln mit Doppelschichten von Triflat-Anionen und $[EMI]$ -Kationen ab entlang $[001]$ (Abb. 9.2.1).

In der Kristallstruktur von $[EMI][Na_2(CF_3SO_3)_3]$ liegen drei kristallographisch unterscheidbare Triflat-Anionen vor. Diese liegen - wie beim Hexathiophosphat(IV)-Anion - in gestaffelter Konformation (D_{3h} -Symmetrie) vor. Die S–C- (182,3 pm), C–F- (131,8 pm) und S–O-Bindungslängen (143,3 pm) der Triflat-Anionen stimmen damit mit den früher bestimmten Werten überein [132-135].

Kristallographische Daten und Parameter der Intensitätsmessung von $[\text{EMI}][\text{Na}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3]$.

Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{F}_9\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_3\text{Na}_2$
Molmasse / g mol^{-1}	604,36
Messtemperatur / K	223(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter a / pm	993,4(2)
b / pm	2119,3(3)
c / pm	1028,1(2)
β / °	92,39(2)
Zellvolumen V_{EZ} / 10^6 pm^3	2162,6(7)
Formeleinheiten pro EZ	4
Dichte (berechnet) / g cm^{-3}	1,856
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	0,506
$F(000)$	1208
θ - Meßbereich / °	1,00 – 25,68
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 10$ $-25 \leq k \leq 25$ $-12 \leq l \leq 12$
Anzahl der gemessenen Reflexe	24350
Anzahl der unabhängigen Reflexe	4102
R_{int}	0,0839
Anzahl der freien Parameter	352
Extinktionskoeffizient	0,0116(9)
$R1$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,0408
w $R2$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,0813
$R1$ (alle Daten)	0,0433
w $R2$ (alle Daten)	0,0959
Goodness-of-Fit (F^2)	1,109
Restelektronendichte ($\text{e}^-/\text{\AA}^3$)	0,505 / –0,391

Tabelle 9.2.2 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in [EMI] $[\text{Na}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3]$.

C(9)–F(1)	132,0(3)	C(10)– F(4)	131,1(4)	C(11)–F(7)	130,9(4)
C(9)–F(2)	132,1(3)	C(10)– F(5)	131,5(3)	C(11)–F(8)	131,0(4)
C(9)–F(3)	132,6(3)	C(10)– F(6)	131,6(4)	C(11)–F(9)	131,6(3)
S(1)–O(1)	142,6(2)	S(2) –O(4)	142,3(2)	S(3)–O(7)	142,9(2)
S(1)–O(2)	144,0(2)	S(2)–O(5)	143,0(2)	S(3)–O(8)	143,5(2)
S(1)–O(3)	144,1(2)	S(2)–O(6)	143,4(2)	S(3)–O(9)	144,0(2)
S(1)–C(9)	182,4(3)	S(2)–C(10)	182,1(3)	S(3)–C(11)	182,3(3)
Na(1)–O(7) ⁱⁱⁱ	230,1(2)	Na(2)–O(1) ⁱ	2,32,7(2)	N(1)–C(2)	132,4(4)
Na(1)–O(4)	230,3(2)	Na(2)–O(9)	233,5(2)	N(1)–C(5)	135,5(4)
Na(1)–O(8) ^{iv}	239,3(2)	Na(2)–O(6) ⁱⁱ	233,5(2)	N(1)–C(6)	146,6(4)
Na(1)–O(2) ⁱ	244,1(2)	Na(2)–O(5)	235,0(2)	N(3)–C(2)	131,7(4)
Na(1)–O(3) ⁱⁱ	245,8(2)	Na(2)–O(3) ⁱⁱ	260,4(2)	N(3)–C(4)	135,4(5)
Na(1)–Na(2)	398,4(1)	Na(2)–O(2) ⁱⁱ	271,7(2)	N(3)–C(8)	146,6(5)
O(1)–S(1)–O(2)	115,1(1)	O(4)–S(2)–O(5)	114,7(2)	O(7)–S(3)–O(8)	115,3(1)
O(1)–S(1)–O(3)	115,2(1)	O(4)–S(2)–O(6)	114,4(1)	O(7)–S(3)–O(9)	114,7(1)
O(2)–S(1)–O(3)	112,7(1)	O(5)–S(2)–O(6)	114,9(1)	O(8)–S(3)–O(9)	114,9(1)
O(1)–S(1)–C(9)	103,9(1)	O(4)–S(2)–C(10)	103,5(1)	O(7)–S(3)–C(11)	102,6(1)
O(2)–S(1)–C(9)	104,8(1)	O(5)–S(2)–C(10)	104,2(1)	O(8)–S(3)–C(11)	103,9(1)
O(3)–S(1)–C(9)	103,2(1)	O(6)–S(2)–C(10)	102,9(1)	O(9)–S(3)–C(11)	103,0(1)

(i) $x-1$, y , z ; (ii) $-x+1$, $-y$, $-z+1$; (iii) x , y , $z+1$; (iv) $-x$, $-y$, $-z+1$.

9.2.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Das $[CF_3SO_3]^-$ -Ion hat im unverzerrten Zustand bei gestaffelter Konformation der SO_3 - und CF_3 -Einheiten zueinander C_{3v} -Symmetrie. Für diesen Idealfall sind zwölf Normalschwingungen zu erwarten, die sich auf die Rassen A_1 (5x), A_2 (1x) und E (6x) aufteilen [141]. Für das freie $[CF_3SO_3]^-$ -Ion in 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtriflat liegt die $\nu_{as}(SO_3)$ -Bande bei 1227 cm^{-1} . Nach der Komplexierung wird die $\nu_{as}(SO_3)$ -Bande in zwei Banden 1233 (für ein einzähniges Triflat-Anion) und 1272 cm^{-1} (für ein zweizähniges Triflat-Anion) aufgespalten. Die $\nu_s(SO_3)$ -Valenzschwingungen sind in Abbildung 9.2.5 markiert. Die Kurve *a* zeigt nur eine Bande bei 1033 cm^{-1} (für das "freie" Triflat-Anion) in $[EMI][CF_3SO_3]$. Für $[EMIm][Na_2(CF_3SO_3)_3]$ wird die $\nu_s(SO_3)$ -Bande in drei Banden bei 1054 , 1037 und 1027 cm^{-1} aufgespalten. Die $\nu_s(SO_3)$ -Aufspaltung wird dem ein- und zweizähnigen Triflat-Anion zugeordnet [142, 143]. Die $\delta_s(CF_3)$ -Deformationsschwingung liegt bei 757 cm^{-1} für das freie Triflat-Anion, für die Titelverbindung ist sie nach 765 cm^{-1} verschoben [144-146] (Abb. 9.2.5 und Tab. 9.2.4).

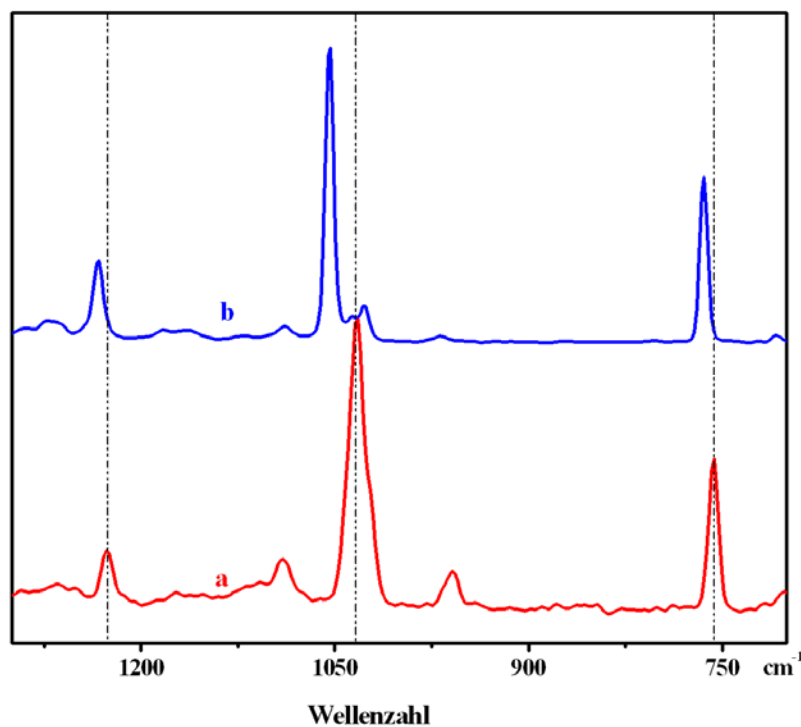


Abb. 9.2.5 FT-Raman-Spektren ($\lambda_{\text{exc.}} = 1064\text{ nm}$) von festem $[EMI][Na_2(CF_3SO_3)_3]$ (b) im Vergleich mit $[EMIm][CF_3SO_3]$ (a).

Tabelle 9.2.3 Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) mit Intensitätsangaben und Zuordnung in [EMI] $[\text{Na}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3]$.

Raman	IR	Zuordnung C_{3v}
3177 w-m	3178 w	ν (C–H imid)
3130 vw	3120 w	ν (C–H imid)
3020 m		[EMIIm]; ν (CH_2); ν (CH_3)
2975 sh	2996 w	[EMIIm]; ν (CH_2); ν (CH_3)
2900 m		[EMIIm]; ν (CH_2); ν (CH_3)
1575 w	1577 s	ν_{Ring} / [EMIIm]
1469 w-m	1465 w-m	ν_{Ring}
1421 w-m		δ (CH_3)
1393 w-m		δ (CH_3 , CH_2)
	1388 s	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$
1347 m	1347 w-m	ν_{Ring}
1272 w	1251 m	δ (CH_2) / $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$
1233 m	1231 m	ν_{Ring} / $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$
1201 vw		$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$
1182 vw	1163 s	ν_{Ring} / δ (CH_2)
1088 w-m	1087 vw	δ (C–H imid)
1054 vs	1051 s	$\nu_s(\text{SO}_3)$
1037 w	1036 s	$\nu_s(\text{SO}_3)$ / δ (C–H imid)
1027 m		$\nu_s(\text{SO}_3)$
968 vw		δ (CH_3) / δ (C–H imid)
	827 s	δ (CH_3 , CH_2)
	805	δ (CH_2)
764 s	765 s	δ (Ring) / $\delta_s(\text{CF}_3)$
708 vw	707	Bend. Alkyl
657 vw	651 s	Bend. Alkyl
	621 m	Bend. Alkyl

Fortsetzung Tab. 9.2.3

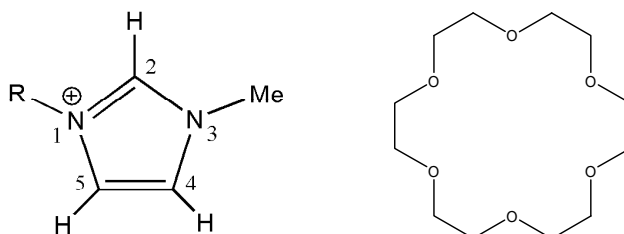
598 w-m		$\delta(SO_3) / \delta_{Ring}$
579 s	575 s	$\delta_s(CF_3)$
520 w-m	519	$\delta_{as}(SO_3)$
447 w-m	449 s	[EMIm]
351 m-s		[EMIm] / $\tau(OTf)$
95 s		Gitterschwingungen

s : strong, m : medium, w : weak, v : very, sh : shoulder.

9.3 Cokristallisation der zum $[P_2S_6]^{4-}$ -Anion konformationsisomeren $[CX_3SO_3]^-$ -Einheiten mit 18-Krone-6 in Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[EMI]_2[CX_3SO_3]_2[18\text{-Krone-6}]$ (X = H, F)

9.3.1 Problemstellung

Um die neue zum $[P_2S_6]^{4-}$ -Anion konformationsisomeren $[CX_3SO_3]^-$ -Verbindungen herzustellen und sie schwingungsspektroskopisch sowie röntgenographisch charakterisieren zu können, wurden 1-Alkyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat, 1-Alkyl-3-methylimidazoliummethansulfonat und 1-Alkyl-3-methylimidazoliummethylsulfat in Reaktion mit 18-Krone-6 gebracht. Das Ziel war die Herstellung neuer Verbindungen mit $[CX_3SO_3]^-$ -Ionen (X = H, F) (Schema 1):

R = Me (CH_3 -), Et (C_2H_5 -), B (C_4H_9 -)**Schema 1** Imidazolium-Kation und 18-Krone-6.

9.3.2 Darstellung und Eigenschaften

Alle Arbeiten wurden in Schlenkrohrtechnik unter nachgereinigtem Argonschutzgas durchgeführt. Die verwendete ionische Flüssigkeit wurde nach gebräuchlichen Methoden getrocknet und unter Inertgas destilliert und aufbewahrt. 18-Krone-6 wurde mehrere Wochen über Phosphorpentoxid unter vermindertem Druck getrocknet.

Die Cokristallisation wurde durch die Reaktion von verschiedenen ionischen Flüssigkeiten mit 18-Krone-6 wurde erreicht. Die Reaktionsgemische wurden bei 350 °C erhitzt, bis klare farblose Lösungen entstanden. Die Lösungen wurden unter Stickstoff- und Feuchtigkeitsausschluss bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wurden farblose würfelförmige Kristalle der entsprechenden ILs-Verbindungen aus den Lösungen erhalten.

Durch die Zersetzung von Bis(1,3-dimethylimidazoliummethylsulfat) [18-Krone-6] (**1**) entstand Bis(1,3-dimethylimidazoliumhydrogensulfat) [18-Krone-6] (**5**).

Die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen

[DMI]₂[CH₃SO₄]₂[18-Krone-6] (1): ¹H NMR (CDCl₃), δ = 9.61 (s, 1H, H(2)), 7.25 (br s, 2H, H(4,5)), 4.02 (s, 3H, NCH₃), 3.76 (s, 3 H, CH₃OSO₃⁻), 3.69 ([18-Krone-6]). Fp: 86°C.

[BMI]₂[CH₃SO₄]₂[18-Krone-6] (2): ¹H NMR (CDCl₃), δ 9.65 (s, 1H, H(2)), 7.31 (dd, ³J = 1.9 Hz, 1H, H(4)), 7.25 (dd, ³J = 1.9 Hz, 1H, H(5)), 4.25 (t, ³J = 7.4 Hz, 2H, NCH₂), 4.04 (s, 3H, NCH₃), 3.76 (s, 3H, CH₃OSO₃⁻), 3.69 ([18-Krone-6]), 1.88 (quint, ³J = 7.4 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 1.39 (sext, ³J = 7.4 Hz, 2H, CH₂CH₃), 0.97 (t, ³J = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃). Fp: 39°C.

[EMI]₂[CH₃SO₃]₂[18-Krone-6] (3): ¹H NMR (CDCl₃), δ 10.08 (s, 1H, H(2)), 7.25 (br s, 2H, H(4,5)), 4.35 (q, ³J = 7.4 Hz, 2H, CH₂CH₃), 4.06 (s, 3H, NCH₃), 3.69 ([18-Krone-6]), 2.82 (s, 3H, CH₃SO₃⁻), 1.59 (t, ³J = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃). Fp: 51°C.

[EMI]₂[CF₃SO₃]₂[18-Krone-6] (4): ¹H NMR (CDCl₃), δ 9.41 (s, 1H, H(2)), 7.23 (dd, ³J = 1.8 Hz, 1H, H(4)), 7.21 (dd, ³J = 1.8 Hz, 1H, H(5)), 4.31 (q, ³J = 7.5 Hz, 2H, CH₂CH₃), 4.01 (s, 3H, NCH₃), 3.82 ([18-crown-6]), 1.61 (t, ³J = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃). Fp: 69°C.

9.3.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die wichtigsten kristallographischen Daten sind in Tabelle 9.3.1 zusammengestellt. Einzelheiten zur Datensammlung sowie die Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter sind bereits publiziert [147, 148].

$[DMI]_2[CH_3SO_4]_2[18\text{-Krone-6}]$ (**1**), $[EMI]_2[CH_3SO_3]_2[18\text{-Krone-6}]$ (**3**) und $[EMI]_2[CF_3SO_3]_2[18\text{-Krone-6}]$ (**4**) kristallisieren triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Sie bestehen aus Kronenether-Molekülen und ionischen Komponenten, die in Schichten alternieren (Abb. 9.3.1)

C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen zwischen zwei Kationen werden innerhalb der Schichten der ionischen Komponenten, $[DMI]^+$ und $[CH_3SO_4]^-$ (in **1**), $[EMI]^+$ und $[CH_3SO_3]^-$ (in **3**) und $[EMI]^+$ und $[CH_3SO_3]^-$ (in **4**), beobachtet. Der Abstand zwischen dem Methyl-Kohlenstoff (C(7) in Verbindung **1**, C(6) in Verbindungen **3** und **4**) und dem Imidazoliumring beträgt 368,2 pm für **1**, 371,7 pm für **3** und 399,0 pm für **4**. Diese Werte stimmen mit den C–H $\cdots\pi$ -

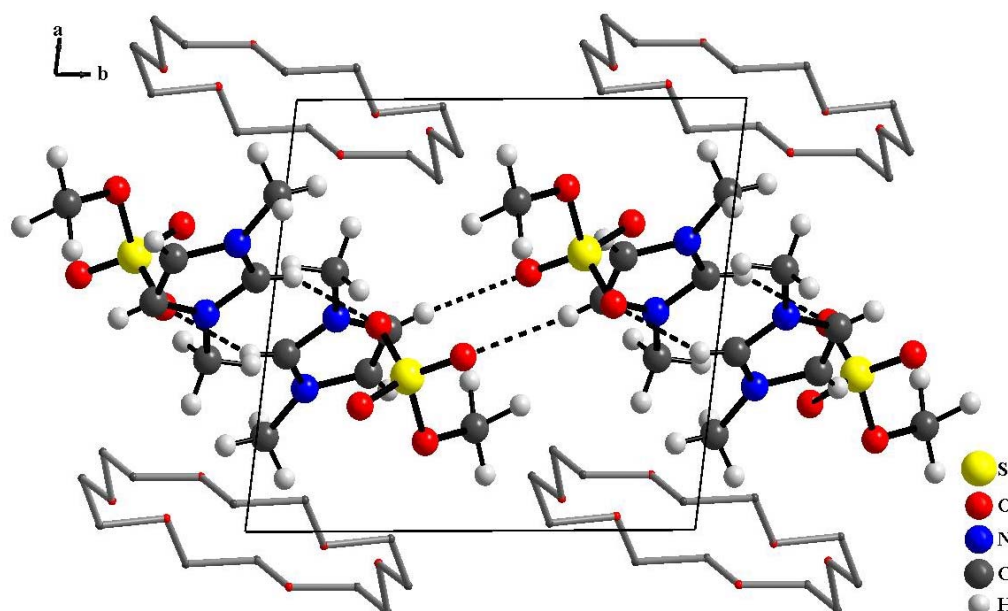


Abb. 9.3.1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[DMI]_2[CH_3SO_4]_2[18\text{-Krone-6}]$ entlang $[010]$.

Benzen-Methan-Wechselwirkungen überein [149]. Einen entscheidenden strukturbestimmenden Einfluss scheinen die Wasserstoff-Brücken auszuüben, die von zwei Wasserstoffatomen des Imidazoliumrings (C(2) und C(5)) und zwei terminalen Sauerstoffatomen der Sulfat-Anionen für **1**, des Methansulfonat-Anions für **3** und Trifluormethansulfonats für **4** ausgebildet werden (Abb. 9.3.2, Abb. 9.3.3 und Abb. 9.3.4).

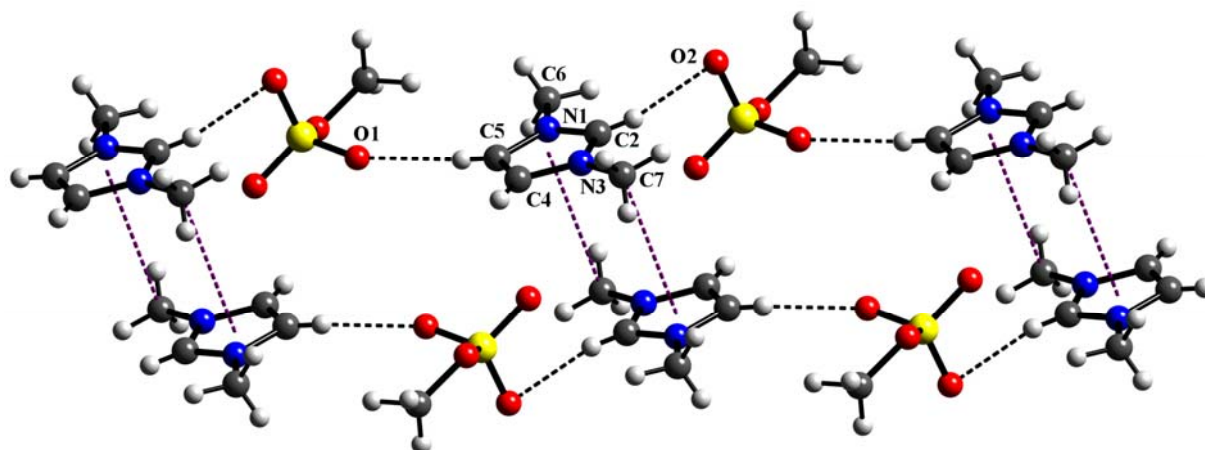


Abb. 9.3.2 Wechselwirkungen zwischen $[DMI]^+$ -Kationen und $[CH_3SO_4]^-$ -Anionen in **1** (H-Brücken und C–H $\cdots\pi$ Wechselwirkungen gepunktet).

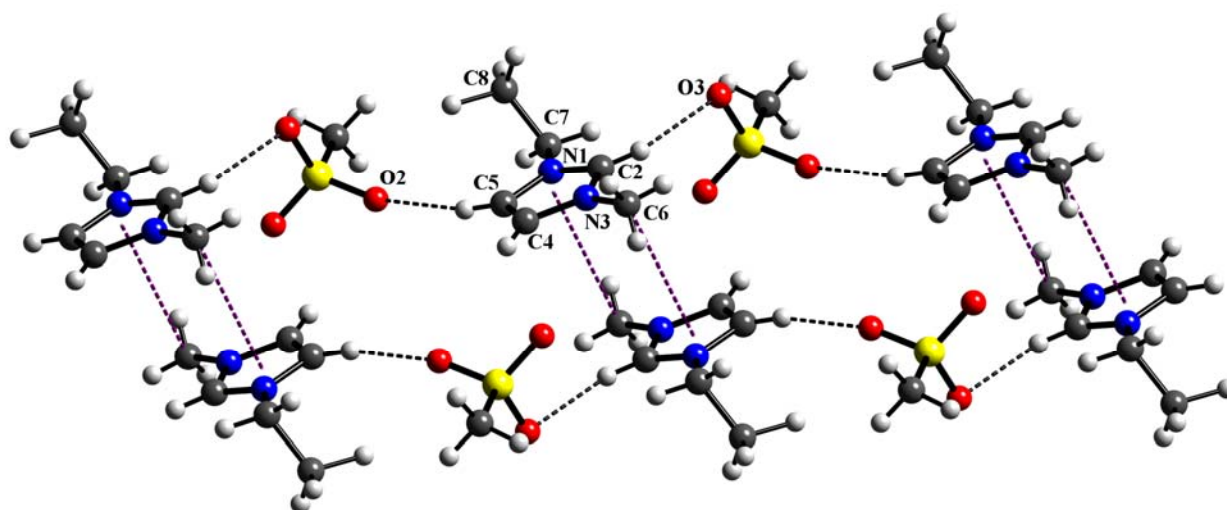


Abb. 9.3.3 Wechselwirkungen zwischen $[EMI]^+$ -Kationen und $[CH_3SO_3]^-$ -Anionen in **3** (H-Brücken und C–H $\cdots\pi$ Wechselwirkungen gepunktet).

Tabelle 9.3.1 Kristallographische Daten und Parameter der Intensitätsmessung von 1-3.

	1	2	3
Summenformel	$C_{24}H_{48}N_4O_{14}S_2$	$C_{30}H_{60}N_4O_{14}S_2$	$C_{26}H_{52}N_4O_{12}S_2$
Molmasse / $g\ mol^{-1}$	680,78	764,94	676,84
Messtemperatur / K	223(2)	223(2)	223(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Gitterparameter a / pm	855,1(2)	912,3(11)	875,1(5)
b / pm	929,8(2)	1618,8(1)	912,6(4)
c / pm	1077,4(3)	1393,9(2)	1135,7(6)
α / °	86,93(2)	90,00	97,26(4)
β / °	80,09(2)	98,03(1)	97,99(4)
γ / °	82,06(2)	90,00	97,76(4)
Zellvolumen V_{EZ} / $10^6\ pm^3$	835,3(3)	2038,2(4)	880,1(7)
Formeleinheiten pro EZ	1	2	1
Dichte (berechnet) / $g\ cm^{-3}$	1,353	1,246	1,277
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	0,228	0,194	0,212
$F(000)$	364	824	364
θ - Meßbereich / °	2,21 – 25,02	1,94 – 25,02	1,25 – 25,03
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 10$ $-11 \leq k \leq 11$ $-12 \leq l \leq 12$	$-10 \leq h \leq 10$ $-19 \leq k \leq 18$ $-16 \leq l \leq 15$	$-10 \leq h \leq 9$ $-10 \leq k \leq 10$ $-13 \leq l \leq 13$
Anzahl der gemessenen Reflexe	8377	21359	11401
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2903	3598	3085
R_{int}	0,0496	0,0747	0,1755
Anzahl der freien Parameter	293	336	303
Extinktionskoeffizient	0,005(4)	0,015(2)	—*
$R1$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,0621	0,0612	0,0725
$wR2$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,1542	0,1484	0,1454
$R1$ (alle Daten)	0,0845	0,0779	0,1172
$wR2$ (alle Daten)	0,1682	0,1591	0,1638
Goodness-of-Fit (F^2)	1,030	1,096	1,038
Restelektronendichte ($e^-/\text{\AA}^3$)	0,576 / –0,295	0,418 / –0,289	0,365 / –0,261

*) nicht verfeinert

Tabelle 9.3.2 Kristallographische Daten und Parameter der Intensitätsmessung von **4** und **5**.

	4	5
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_2$	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$
Molmasse / g mol^{-1}	784,79	652,72
Messtemperatur / K	223(2)	223(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Gitterparameter a / pm	894,6(2)	862,1(1)
b / pm	916,5(2)	1084,6(1)
c / pm	1146,9(3)	1677,1(2)
α / °	92,60(2)	90,00
β / °	98,72(2)	95,167(8)
γ / °	97,86(2)	90,00
Zellvolumen V_{EZ} / 10^6 pm^3	918,6(4)	1561,7(3)
Formeleinheiten pro EZ	1	2
Dichte (berechnet) / g cm^{-3}	1,419	1,388
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	0,236	0,240
$F(000)$	412	696
θ -Meßbereich / °	2,25 – 25,02	1,00 – 26,37
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 9$ $-10 \leq k \leq 10$ $-13 \leq l \leq 13$	$-9 \leq h \leq 10$ $-13 \leq k \leq 13$ $-20 \leq l \leq 20$
Anzahl der gemessenen Reflexe	9846	18789
Anzahl der unabhängigen Reflexe	3202	3201
R_{int}	0,0578	0,0528
Anzahl der freien Parameter	319	279
Extinktionskoeffizient	0,003(2)	0,0060(9)
$R1$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,0612	0,0420
$wR2$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,1080	0,0817
$R1$ (alle Daten)	0,1016	0,0553
$wR2$ (alle Daten)	0,1217	0,0917
Goodness-of-Fit (F^2)	1,080	1,081
Restelektronendichte ($\text{e}^-/\text{\AA}^3$)	0,261 / –0,232	0,412 / –0,288

Die Wasserstoff-Brücken verlaufen als eine unendliche Kette entlang der *ab*-Ebene. Die C–H···O-Bindungslängen variieren zwischen 235,1 und 273,0 pm, die C–H···O-Winkel zwischen 150,0 und 175,8° in **1**, C–H···O-Bindungslängen 228,6 und 241,0 pm und C–H···O-Winkel 157,4 und 163,1° in **3** und C–H···O-Bindungslängen 237,3 und 253,3 pm und C–H···O-Winkel 140,3 und 164,2° in **4** (Tab. 9.3). Die Wasserstoff-Brücken und die C–H··· π -Wechselwirkungen halten die Strukturen zusammen.

Die S–O-Abstände im $[CH_3SO_4]^-$ -Ion (in **1**) variieren zwischen 139,6 und 157,2 pm, die O–S–O-Winkel von 100,2 bis 116,2° (Tab. 9.4). Diese Werte stimmen mit denen in $[DMI][CH_3SO_4]$ [150] und $[NH_4]_6[calix][4][arenesulfonate][MeOSO_3] \cdot (H_2O)_2$ [151] überein. Das $[CH_3SO_3]^-$ -Anion (in **3**) hat eine Ethan-analoge gestaffelte Konformation mit C_{3v} -Symmetrie (Diederwinkel H–C–S–O: 59,7°) analog wie beim Hexathiodiphosphat(IV). Der S–C(9)-Abstand beträgt 174,9 pm. S–O-Abstände in der Sulfonat-Gruppe variieren zwischen 142,9 und 144,0 pm, die O–S–O-Winkel betragen 112,6(3) bis 113,9° und sind vergleichbar mit den gefundenen in $Hg[CH_3SO_3]_2$ [152].

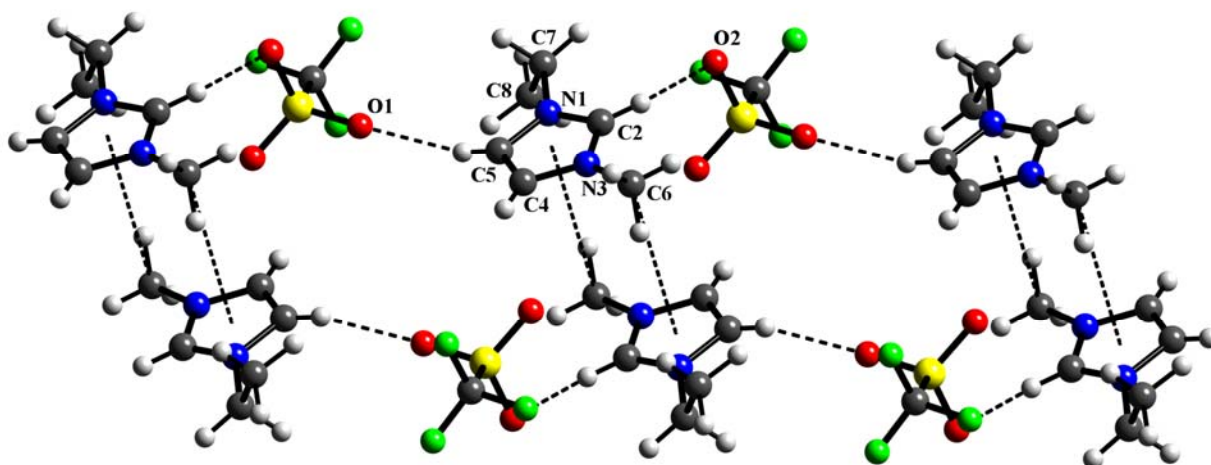


Abb. 9.3.4 Wechselwirkungen zwischen $[EMI]^+$ -Kationen und $[CF_3SO_3]^-$ -Anionen in **4** (H-Brücken und C–H··· π Wechselwirkungen gepunktet).

Tabelle 9.3 H-Brücken-Abstände (pm) und –winkel (°) für **1**, **2**, **3**, **4** und **5**

Donor–H…Acceptor	D–H/pm	H…A/pm	D…A/pm	D–H…A/°
Verbindung 1				
C(2)–H(2)…O(2)	824	273,8	347,6	150,0
C(5)–H(5)…O(1) ⁱ	808	235,1	315,7	175,8
Verbindung 2				
C(2)–H(2)…O(4)	918	277,1	362,0	154,4
C(4)–H(4)…O(1) ⁱⁱ	902	244,8	329,0	155,4
C(5)–H(5)…O(2) ⁱⁱⁱ	906	252,1	335,2	152,8
Verbindung 3				
C(2)–H(2)…O(3) ^v	925	241,0	328,3	157,4
C(5)–H(5)…O(2) ^{iv}	911	228,6	316,9	163,1
Verbindung 4				
C(2)–H(2)…O(2)	918	253,3	329,2	140,4
C(5)–H(5)…O(1) ^{vi}	830	237,3	318,0	164,2
Verbindung 5				
O(4)–H(4)…O(3)	818	185,3	266,9	174,8
C(4)–H(4)…O(2)	930	245,6	325,3	143,8

i) x, y–1, z; ii) x–1/2, –y+1/2, z+1/2; iii) x–1, y, z; iv) –x+1, –y+1, –z+2; v) –x+1, –y, –z+2; vi) x, y+1, z

$[\text{BMI}]_2[\text{CH}_3\text{SO}_4]_2[18\text{-Krone-6}]$ (**2**) und $[\text{DMI}]_2[\text{HSO}_4]_2[18\text{-Krone-6}]$ (**5**) kristallisieren im monoklinen Kristallsystem mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur zeigt die entsprechenden ionischen Komponenten, $([\text{BMI}]^+$ und $[\text{CH}_3\text{SO}_4]^-$ für **2**, $[\text{DMI}]^+$ und $[\text{HSO}_4]^-$ für **5**, sowie die Kronenether-Moleküle.

Im 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation hat die Alkyl-Kette eine *trans-trans*-Konformation mit einem C(7)–C(8)-Torsionwinkel von 177,3° (Abb. 9.3.5). Jedes $[\text{BMI}]^+$ -Kation wird von drei Gegenionen, $[\text{CH}_3\text{SO}_4]^-$, durch H-Brücken koordiniert. Die kürzen H-Brücken sind zwischen C(4) und C(5) des Imidazoliumrings und zwei Sauerstoffatomen O(1) und O(2) der

Sulfatgruppe, mit C–H···O-Abständen von 244,8 und 252,1 pm, und C–H···O-Winkel 152,8 und 155,4° (Abb. 9.6 und Tab. 9.4). Die längere H-Brücke befindet sich zwischen C(2) und O(4) mit einem C–H···O-Abstand von 277,1 pm und einem C–H···O-Winkel von 154,4°. Wegen der *trans-trans*-Konformation des 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kations werden keine C–H··· π -Wechselwirkungen beobachtet [153].



Abb. 9.3.5 *Trans-trans*-Konformation des 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kations in **2**.

Die S–O-Abstände in $[CH_3SO_4]^-$ reichen von 140,0 bis 156,4 pm, die O–S–O-Winkel variieren zwischen 99,8 und 113,3°. Der C–O-Abstand ist 146,9 Å. Diese Werte sind vergleichbar mit den gefunden in **1** (Tab. 9.3.4).

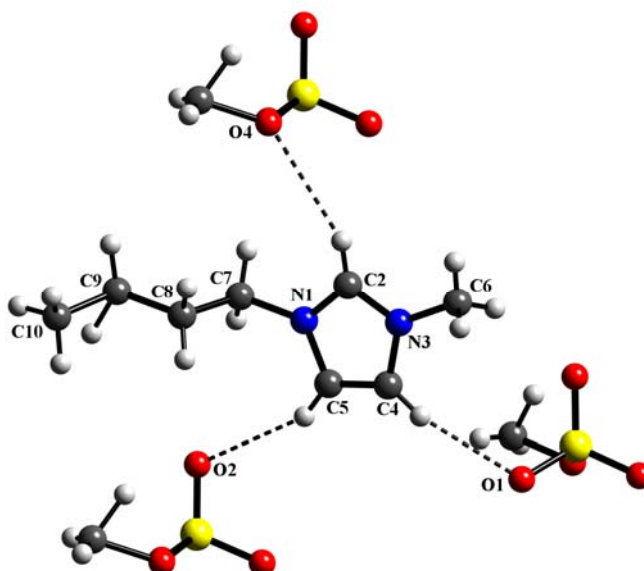


Abb. 9.3.6 Koordination des $[BMI]^+$ -Ions in **2**.

Tabelle 9.3.4 Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und –winkel für **1**, **2**, **3**, **4** und **5**.

1			
S–O(1)	139,7(4)	O(1)–S–O(2)	116,2(3)
S–O(2)	140,6(4)	O(1)–S–O(3)	111,3(3)
S–O(3)	143,6(4)	O(1)–S–O(4)	107,3(3)
S–O(4)	157,3(3)	O(2)–S–O(3)	110,0(3)
O(4)–C(8)	147,0(7)	C(8)–O(4)–S	114,0(4)
2			
S–O(1)	140,0(3)	O(1)–S–O(2)	113,3(2)
S–O(2)	140,0(3)	O(1)–S–O(3)	113,4(2)
S–O(3)	143,4(3)	O(1)–S–O(4)	107,0(2)
S–O(4)	156,5(3)	O(2)–S–O(3)	112,7(2)
O(4)–C(11)	146,6(9)	C(11)–O(4)–S	114,2(5)
3			
S–O(1)	142,9(4)	O(1)–S–O(2)	112,6(3)
S–O(2)	143,2(4)	O(1)–S–O(3)	110,3(3)
S–O(3)	144,0(4)	O(2)–S–O(3)	113,9(3)
S–C(9)	174,9(6)	O(1)–S–C(9)	106,9(3)
		O(2)–S–C(9)	106,8(3)
		O(3)–S–C(9)	105,6(3)
4			
S–O(1)	140,6(3)	O(1)–S–O(2)	115,9(3)
S–O(2)	142,8(3)	O(1)–S–O(3)	115,0(3)
S–O(3)	143,0(3)	O(2)–S–O(3)	113,1(2)
S–C(9)	180,7(4)	O(1)–S–C(9)	104,0(2)
F(1)–C(9)	131,4(5)	O(2)–S–C(9)	103,4(2)
F(2)–C(9)	130,8(5)	O(3)–S–C(9)	103,3(2)
F(3)–C(9)	129,7(5)	F(1)–C(9)–S	112,0(3)
		F(2)–C(9)–S	111,3(3)
		F(3)–C(9)–S	116,6(3)
5			
S–O(1)	142,2(3)	O(1)–S–O(2)	114,4(2)
S–O(2)	143,1(3)	O(1)–S–O(3)	111,5(2)
S–O(3)	148,4(3)	O(1)–S–O(4)	108,8(2)
S–O(4)	154,7(3)	O(2)–S–O(3)	110,2(2)
O(4)–H(4)	818(9)	O(3)–S–O(4)	115,5(5)

Als Strukturmerkmale in $[\text{DMI}]_2[\text{HSO}_4]_2[18\text{-Krone-6}]$ (**5**) sind verknüpfte $[\text{HSO}_4]_2^{2-}$ dimere Baueinheiten, die durch H-Brücken der Hydrogensulfatgruppen entstehen (Abb. 9.3.7). Der $\text{O}(4)\cdots\text{H}(4)\cdots\text{O}3$ -Abstand beträgt 185,3 pm und der $\text{O}(4)\text{--H}(4)\cdots\text{O}3$ -Winkel $174,8^\circ$.

Eine andere H-Brücke bildet sich über C(4) des Imidazoliumrings und O(2) des Hydrogensulfations, mit einem $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -Abstand 245,6 Å und $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -Winkel $143,8^\circ$. Diese Werte sind vergleichbar mit den gefunden in **1-4** (Tab. 9.3.3).

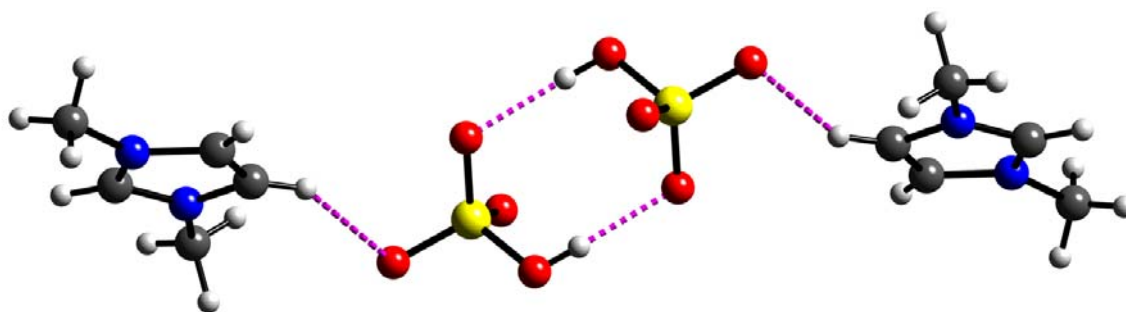


Abb. 9.3.7 $[\text{HSO}_4]_2^{2-}$ -Dimereinheiten in $[\text{DMI}]_2[\text{HSO}_4]_2[18\text{-Krone-6}]$ (**5**).

9.3.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Tab. 9.3.5 enthält die Schwingungsfrequenzen von **1-4** mit geschätzten Intensitäten. Die meisten Raman-Banden gehören zum Imidazolium-Kation. Nach den bisherigen Untersuchungen an vergleichbaren Imidazolium-Verbindungen liegen die Streckschwingungen bei $3070\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ und die entsprechenden Deformationsschwingungen bei 1300 cm^{-1} [153]. Die anderen charakteristischen Banden für den Imidazoliumring liegen bei $1450\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ und $1150\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$ [152, 154, 155]. Die Intensität der Banden hängt von der Anzahl der Alkyl-Substituenten ab. Die Frequenzen im Bereich von $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ sind aliphatische CH_3 - und CH_2 -Valenzschwingungen. Die korrespondierenden CH_3 - und CH_2 -Deformationsmoden liegen bei $1350\text{--}1440$ und $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. Beim Butyl-Substituent in **2** liegen zusätzliche Banden bei 500 und 800 cm^{-1} wegen der Orientierung der Alkylkette vor. Es ist bekannt, dass das 1-Butyl-3-methylimidazolium-Ion in zwei unterschiedlichen Konformeren vorliegt: *trans-trans*- (*tt*) und *trans-gauche*- (*tg*) Konformeren [156-159].

Die Verbindung **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei das 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation als *trans-trans*-Konformer ohne Fehlordnung vorliegt. Die Tieftemperatur-Raman-Frequenzen für **2** stimmen nicht mit der Kristallstrukturbestimmung überein. Eine Erklärung könnte sein, dass während der Röntgenmessung das *trans-gauche*- zum *trans-trans*-Konformer des $[\text{BMI}]^+$ -Anion umwandelt wurde. Abb. 9.3.8 zeigt die Raman-Spektren von Verbindung **2** bei 20 und $-60\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Zuordnung der Banden in $[\text{CH}_3\text{SO}_4]$ (in **1** und **2**) werden im Vergleich mit denen in der Literatur [160, 161] vorgeschlagen. Die symmetrische Valenzschwingung, $\nu_s(\text{SO}_3)$, liegt bei 1061 cm^{-1} und die symmetrische Valenzschwingung, $\nu_s(\text{SO}_2)$, ist bei 1144 cm^{-1} (**1**) und 1146 cm^{-1} (**2**).

Das Methansulfonat-Ion, $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$, (in **3**) hat im unverzerrten Zustand C_{3v} -Symmetrie. Die Zuordnung der in den Spektren beobachteten Banden gelingt für die inneren Schwingungen des $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ -Ions problemlos in Anlehnung an Angaben der Literatur [162, 163]. Im vorliegenden Fall werden Banden auf dieser Weise zugeordnet: $\nu_s(\text{SO}_3)$: 1042 cm^{-1} , $\nu_{as}(\text{SO}_3)$: 1203 cm^{-1} , $\delta_s(\text{SO}_3)$: 551 cm^{-1} and $\delta_{as}(\text{SO}_3)$: 526 cm^{-1} .

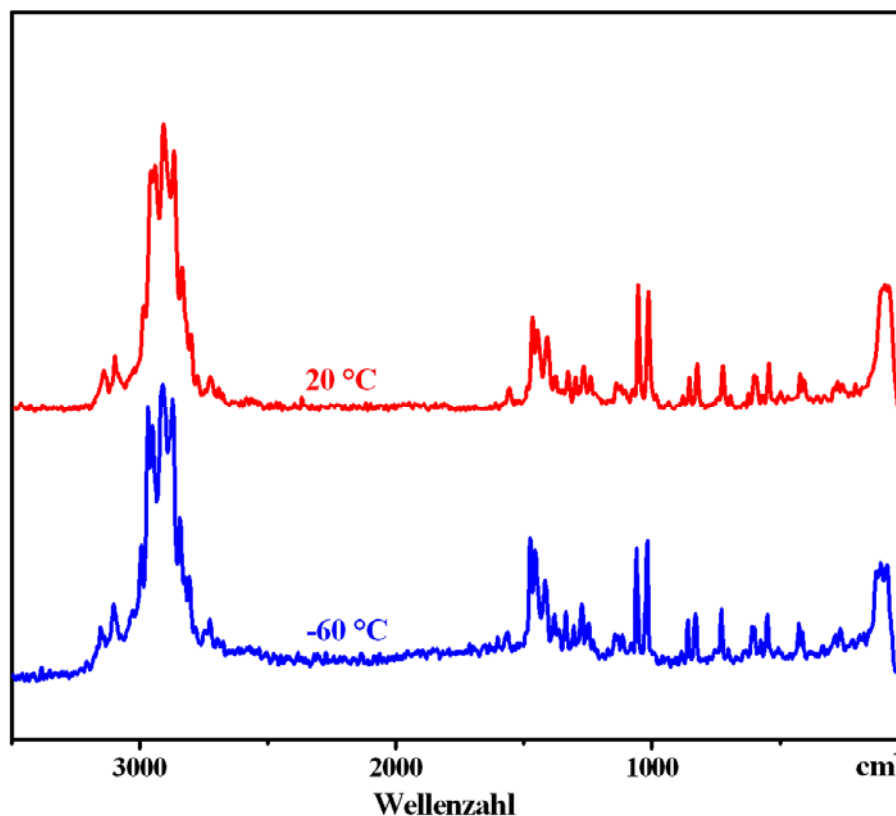


Abb. 9.3.8 FT-Raman-Spektren ($\lambda_{\text{exc.}} = 1064\text{ nm}$) in kristallinem $[\text{BMI}]_2[\text{CH}_3\text{SO}_4]_2$ [18-Krone-6] bei 20 und $-60\text{ }^\circ\text{C}$. (Raman intensity in arbitrary units).

Das Trifluormethansulfonat-Ion (Triflat-Ion), $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ in **4** zeigt auch C_{3v} Symmetrie. Alle Triflat-Schwingungen liegen unter 1400 cm^{-1} [164]. Eine sehr starke symmetrische Valenzschwingung, $\nu_s(\text{SO}_3)$, bei 1033 cm^{-1} dominiert das Raman-Spektrum für **4**. Die Deformationsschwingung, $\delta_s(\text{SO}_3)$, liegt bei 572 cm^{-1} . Die Raman-Bande bei 1226 cm^{-1} wird als symmetrische Valenzschwingung dem CF_3 zugeordnet und für $\delta_s(\text{CF}_3)$ liegt eine starke Bande bei 756 cm^{-1} .

Tabelle 9.3.5 Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) mit Intensitätsangaben und Zuordnung für **1-4**.

1 (20 °C)	2 (20 °C)	3 (20 °C)	4 (20 °C)	Zuordnung	
3161 m	3148 m	3154 w-m	3163 vm	IL	
3142 vvw	3127 vvw	3138 vw	3139 w-m	IL	$\nu(\text{C-H imid})$
3095 m	3104 m	3086 m	3109 w	IL	
3012 m	2996 vw	2995 vvw	2291 sh	cr	$\nu(\text{CH}_2)$
2965 sh	2968 sh	2966 sh	2972 sh	cr	$\nu(\text{CH}_3), \nu(\text{CH}_2)$
2946 vvs	2947 vs	2927 vvs	2949 vs	IL, Kr	[Kation +
2912 s	2915 vvs	2899 sh	2917 s	IL, Kr	Anion ILs, und
2882 vs	2874 vs	2876 sh	2887 vvs	IL, Kr	18-Krone-6]
2845 s	2842 m	2841 s	2845 s	IL, Kr	
2811 m	2807 w	2805 vw	2810 w	Kr	
	2783 vw	2783 vvw		Kr	Kombination /
2732 w	2732 w			IL, Kr	Obertone
2699 w	2697 vw				
1568 w-m	1564 w-m	1561 w-m	1567 w-m	IL	ν_{Ring}
	1493 vvw		1498 vvw	Kr	$\delta(\text{CH}_2)$
1472 s	1473 m-s	1472 m	1473 s	IL, Kr	ν_{Ring}
1463 vw	1455 m	1462 w	1451 w	IL, Kr	ν_{Ring}
1410 vvw	1417 m-s	1420 m-s	1419 m	IL	$\delta(\text{CH}_3)$
1392 s	1384 w-m	1389 w-m	1381 vw	IL	$\delta(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$
1334 m	1334 w-m	1333 m	1330 w-m	IL	ν_{Ring}
	1305 w-m			Kr	$\delta(\text{CH}_2)$
1275 m	1274 m	1271 m	1274 m	Kr	$\delta(\text{CH}_2)$
1248 m	1246 w-m	1246 w-m	1246 w-m	(IL, Kr)	$\nu_{\text{Ring}} / \nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$
		1203 w	1226 w-m		$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3) / \nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$
1144 m	1146 w-m	1155 vw	1149 w	IL	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2) / \nu_{\text{s}}(\text{S-O})$
	1130 w		1138 vw	Kr	$\delta(\text{CH}_2)$
1110 vw	1112 w			IL	$\delta(\text{C-H imid})$
1079 w-m	1071 w	1084 m	1079 w	IL	$\delta(\text{C-H imid})$
1061 vvs	1061s	1042 vs	1033 vvs	IL, Kr	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$
1018 vs	1020 s	1023 s		IL	$\delta(\text{C-H imid})$
	994 vw			IL	$\nu_{\text{s}}(\text{-O-C})$

Fortsetzung Tab. 9.3.5

1 (20 °C)	2 (20 °C)	3 (20 °C)	4 (20 °C)	Zuordnung	
	946 vw	953 m	964 w-m	IL	$\delta(\text{CH}_3)/\delta(\text{C-H imid})$
	893 vw			IL, Kr	
864 m	861 w-m	863 w-m	864 w-m	Kr	$\nu_s(\text{C-O-C})$
834 m	830 m-s	834 w	832 w	IL, Kr	$\delta(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$
742 s		764 s	756 s	IL	$\delta_{\text{Ring}}/\delta(\text{CF}_3)$
	730 m			IL / tt	bend. alkyl
712 m		700 w-m	700 vw	IL	bend. alkyl
	706 w			IL / gt	gt-Konformer
			654 vw	IL	bend. alkyl
	633 w			IL / tt	tt-Konformer
606 vs	608 m			IL	alkyl
	603 sh			IL / gt	gt-Konformer
579 w	580 vw	598 m	597 w-m	IL	$\delta(\text{SO}_3/\delta_{\text{Ring}}$
			572 w-m	IL	$\delta_{as}(\text{CF}_3)$
552 m	550 m	551 m-s	552 vw	IL	$\delta_s(\text{SO}_3)$
		526 w-m		IL	$\delta_{as}(\text{SO}_3)$
	503 w		505 vw	IL / gt	$\delta_{as}(\text{SO}_3)$
			478 vw		
429 m	428 w-m			IL	
416 sh	414 w			IL, Kr	$\tau(\text{Anion})$
368 vw			348 s	IL	$\tau(\text{Anion})$
	337 vw	337 m		IL	
			314 s	IL	$\tau(\text{Anion})$
280 m	282 w	289 w	281 w		
	265 vvw	245 w	246 vw	Kr	Gitterschwing.
208 vw					Gitterschwing.
		163 m	159 w		Gitterschwing.
93 vs	96 s	96 s	83 s	IL	Gitterschwing.

s: strong, m: medium, w: weak, v: very, sh: shoulder.

Kr – Krone, tt – *trans-trans*- und tg – *trans-gauche*-Konformere

Raman (cm^{-1} / Intensität), [18-Krone-6]: 2991 vvw, 2949 vs, 2896 vvs, 2874 m, 2842 m-s, 2810 m-s, 2785 vvw, 2762 vvw, 2740 vvw, 2727 vvw, 2703 w, 14992 m, 1476 m, 1445 m, 1296 vw, 1277 m, 1259 m, 1236 vvw, 1156 vvw, 1135 m-s, 1060 vvw, 1045 w, 987 w-m, 892 s, 866 w-m, 823 w-m, 581 w, 450 vw, 416 m, 386 vvw, 348 vvw, 321 vw, 270 m, 214 vvw, 124 w, 86 vw.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zur strukturellen und schwingungsspektroskopischen Charakterisierungen von Thiophosphaten.

Es wurden Tetrathiophosphate(V) der Seltenerdelementen ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{und Gd}$) dargestellt, röntgenographisch und schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Die Ln^{3+} -Ionen verzerren das tetraedrische $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Ion im Kristallgitter stark, so dass jegliche Entartung von Schwingungsmoden aufgehoben wird. Gegenüber den ungestörten freien Ionen resultiert im festen Zustand eine Symmetrierniedrigung von T_d nach D_{4h} . Die Seltenerd-Tetrathiophosphate(V) zeigen einen überwiegend kovalenten Bindungscharakter. Die Strukturen der Seltenerd-Tetrathiophosphate(V) lassen sich mit Motiven dichter Kugelpackungen beschreiben, deren Tetraederlücken ganz oder teilweise mit Metallkationen besetzt sind. Die Hälfte der Tetraederlücken wird von den Seltenerdmetallatomen besetzt. Die in den $\text{Ln}[\text{PS}_4]$ -Strukturen ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}$ und Gd) vorhandenen Lücken sind groß genug um von kleineren Metallkationen (Li, Na) besetzt zu werden.

Im Gegensatz zu den Tetrathiophosphaten(V) sind Oxothiophosphate(V) in weitaus geringerer Zahl bekannt. Die Erfahrungen, die bei der Darstellung von Einkristallen von $\text{NaSr}[\text{PO}_3\text{S}] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ gewonnen wurden, werden insbesondere für die Gewinnung einkristallinen Materials von Oxothiophosphaten(V) der I. und II. Hauptgruppe genutzt. Erste Erfolg versprechende Ansätze zur Darstellung von Kalium- und Rubidium-Orthothiophosphaten(V) sind in Arbeit.

In der Stoffklasse der Hexathiodiphosphate(V) wurden Rubidiumhexathiodiphosphat(V) und neue Komplexe der Alkalimetalle mit den cyclischen Kronenethern 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6 vom Typ $[\text{M}(\text{Krone})]_2[\text{P}_2\text{S}_6](\text{CH}_3\text{CN})_n$ röntgenographisch- und schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Die Struktur von $\text{Rb}_2[\text{P}_2\text{S}_6]$ und $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})]_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ bestehen aus diskreten Kationen (Rb^+ und $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]^+$) und isolierten $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Ionen, die in Schichten alternierend angeordnet sind.

$[\text{Na}(15\text{-Krone-5})]_2[\text{P}_2\text{S}_6]$, $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ und $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ kristallisieren als „ion pair“. Im $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Ion (D_{2h} -Symmetrie) sind die Phosphoratome von vier Schwefelatomen verzerrt-tetraedrisch umgeben. Jeweils zwei solcher PS_4 -Tetraeder sind über eine gemeinsame Kante zu zweikernigen $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen verknüpft. Die Bindungslänge P – S innerhalb des P_2S_2 -Vierrings (213,9 pm) entspricht der Summe der „Tetraeder-Radien“ für eine kovalente Einfachbindung. Demgegenüber ist die P–S-Bindung zu den terminalen S-Atomen (197,3 pm) deutlich verkürzt. Dieser Abstand nähert sich der Summe der Kovalenzradien für eine Doppelbindung, die nach PAULING 194 pm beträgt und aus einer $d\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkung resultiert.

Eine mögliche Anwendung der Hexathiodiphosphate(V) ist deren Umsetzung mit organischen Reagenzien (im Vergleich mit Davy-Reagenzien, $(\text{RS}_2)_2\text{P}_2\text{S}_4$), die unterschiedliche Kation- und Anion-Kombinationen enthalten. Das Ziel war eine ionische Verbindung darzustellen, Bis(1-butyl-1-methylpyrrolidinium)hexathiodiphosphat(V), $[\text{BMP}]_2[\text{P}_2\text{S}_6]$, die das Kation der verwendeten ionischen Flüssigkeit und das Hexathiodiphosphat(V)-Anion trägt. Die erfolgreiche Darstellung von Bis(1-butyl-1-methylpyrrolidinium)hexathiodiphosphat(V) veranlassen uns, die Untersuchungen über Hexathiodiphosphate(V) generell zu vertiefen.

Versuche zur Darstellung neuer Hexathiodiphosphate(IV) führten zu einem neuen strukturisomeren $[\text{P}_2\text{S}_8]$ -Anion, $[\text{1,2-P}_2\text{S}_8]^{2-}$. Im $[\text{1,2-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ion liegt ein sechsgliedriger Ring in Sesselkonformation vor, der dem S_6 -Molekül ähnlich ist. Zwei der Ringatome sind Phosphoratome. Im Gegensatz zu den bekannten $[\text{1,3-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ - und $[\text{1,4-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ionen nehmen die Phosphoratome im neuen Anion die Positionen 1,2 ein. Wie bei den $[\text{1,3-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ - und $[\text{1,4-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ionen sind die terminalen P–S-Bindungen kürzer als die im Ringgerüst. Dagegen ist der P–S-Bindungsabstand nicht länger als die Summe kovalenter Einfachbindungsradien und vergleichbar mit den in $(\text{PPh}_4)_2 [\text{1,3-P}_2\text{S}_8]$ und $[(\text{Py})_2\text{H}]_2 [\text{1,4-P}_2\text{S}_8]$. Das Schwingungsspektrum des $[\text{1,2-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ions kann mit den Schwingungsspektren von P_4S_7 , $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$, $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ und vom S_6 -Molekül verglichen werden.

Das $[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ - Ion besitzt C_1 -Symmetrie, d.h. alle Banden sollten IR- und Raman-aktiv sein. Ein Vergleich der Spektren von $[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ mit denen von Phosphorsulfiden und Thiophosphat-Ionen erlaubt eine Zuordnung der Banden: Valenzschwingungen der terminalen PS_2 -Gruppe liegen bei $560\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, Valenzschwingungen des $[\text{P}_2\text{S}_4]$ -Rings bei $340\text{--}550\text{ cm}^{-1}$, Deformationsschwingungen des $[\text{P}_2\text{S}_4]$ -Rings bei $200\text{--}320\text{ cm}^{-1}$, die Deformationsschwingungen der terminalen PS_2 -Gruppe bei $100\text{--}180\text{ cm}^{-1}$ und die Gitterschwingungen bei unterhalb 100 cm^{-1} .

Die Darstellung weiterer Alkalimetall(1,1,2,2-tetrathio-cyclo-di(phosphadithianate)) und *ab initio*-Rechnungen am $[1,2\text{-P}_2\text{S}_8]^{2-}$ - Ion sind noch im Arbeit.

Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen mit dem Hexathiodiphosphat(IV)-Anion wurden erstmals dargestellt und konnten röntgenographisch- und schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden. Zentrale Motive in den Strukturen der Hexathiodiphosphate(IV) sind isolierte $[\text{S}_3\text{P-PS}_3]^{4-}$ -Ionen mit einer Ethan-analogen gestaffelten Konformation (D_{3d} -Symmetrie), deren Torsionswinkel S-P-P-S im Rahmen der Messgenauigkeit nicht von 180° abweichen. Der P-P -Abstand liegt im Bereich von P-P -Einfachbindungen. Dagegen sind die P-S -Bindungslängen signifikant kürzer als die Summe kovalenter Einfachbindungsradien (214 pm) und können als Bindungen mit hohem Doppelbindungsanteil interpretiert werden.

Abschließend wurde eine Betrachtung der zum Hexathiodiphosphat(IV)-Anion, $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$, konformationsisomeren $[\text{CX}_3\text{SO}_3]^-$ -Ionen ($\text{X} = \text{H}, \text{F}$) durchgeführt. Neue Alkalimetall-Kronenether-Triflat-Komplexe wurden dargestellt, strukturell und schwingungsspektroskopisch charakterisiert.

11 Literaturverzeichnis

- [1] J. Berzelius, Ann. Chem. Pharm. **46** (1843) 251.
- [2] E. Glatzel, Z. Anorg. Allg. Chem. **4** (1893) 186.
- [3] M. C. Friedel, C. R. hedd. Sc. Acad. Sci. Paris **119** (1894) 260.
- [4] M. C. Friedel, Bull. Soc. Chim. Fr. **11** (1894) 1057.
- [5] M. L. Ferrand, Ann. Chem. Phys. **17** (1899) 388.
- [6] M. L. Ferrand, C. R. hedd. Sc. Acad. Sci. Paris **122** (1896) 621.
- [7] M. L. Ferrand, Bull. Soc. Chim. France **13** (1896) 115.
- [8] H. Bürger, H. Falius, Z. Anorg. Allg. Chem. **356** (1968) 189.
- [9] H. Bürger, H. Falius, Z. Anorg. Allg. Chem. **363** (1968) 24.
- [10] W. Klingen, Dissertation Universität Hohenheim (1969).
- [11] W. Klingen, R. Ott, H. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. **396** (1973) 271.
- [12] W. Klingen, G. Eulenberger, H. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. **401** (1973) 97.
- [13] V. V. Yampol'skaya, V. V. Serebrennikov, Russ. J. Inorg. Chem. **17** (1972) 1771.
- [14] S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, C. Wibelmann, R. Becker, W. Brockner, M. Parensen, Z. Naturforsch. **40a** (1985) 709.
- [15] S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, U. Pätzmann, W. Brockner, J. Raman Spectroscopy **17** (1986) 257.
- [16] M. I. Gurzan, A. P. Buturlakin, V. S. Gerasimenko, N. F. Korda, V. Y. Slivka, Sov. Phys. Solid State **19** (1977) 1794.
- [17] J. W. Johnson in: M. S. Whittingham, A. J. Jacobson (eds.), Intercalation Chemistry, Academic Press, Inc., London (1982).
- [18] A. Weiß, H. Schäfer, Z. Naturforsch. **18b** (1963) 81.
- [19] H. Zimmermann, C. D. Carpentier, R. Nitsche, Acta Cryst. **B31** (1975) 2003.
- [20] G. Ludwig, Dissertation TH Darmstadt (1975).
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, SHELXL-97, Universität Göttingen (1997).
- [22] C. K. Johnson, Ortep 3, Thermal Ellipsoid Plt Program, Oak Ridge (1976).
- [23] K. Brandenburg, DIAMOND, Version 3, Crystal Impact GbR, Bonn (2004).
- [24] POV-Ray, Version 3.5, Copyright by the POV-Ray-Team, Hallam Oaks Pty. Ltd (1994–2004).

-
- [25] Fa. Stoe & Cie GmbH, Software-Paket Stoe Stadi P, Darmstadt (1999).
- [26] Bruker GmbH, Opus-Spektroskopiesoftware 3.1 (2001).
- [27] Microcal Software, Inc. Microcal TM Origin[®] 6.0, Northampton (1991-1999).
- [28] a) H. W. Roesky, R. Ahlrichs, S. Brode, Angew. Chem. **98** (1986) 91; b) . W. Roesky, R. Ahlrichs, S. Brode, Angew. Chem. Int. Ed. **25** (1986) 82.
- [29] R. Becker, W. Brockner, Z. Naturforsch. **39a** (1984) 1120.
- [30] P. Pyykkö, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1990) 933.
- [31] P. Toffoli, P. Khodadad, N. Rodier, Acta Cryst. **C39** (1983) 1485.
- [32] C. Wibbelmann, W. Brockner, B. Eisenmann, H. Schäfer, Z. Naturforsch. **38b** (1983) 1575.
- [33] W. Brockner, R. Becker, B. Eisenmann, H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem. **520** (1985) 51.
- [34] L. Ohse, W. Brockner, Z. Naturforsch. **43a** (1988) 496.
- [35] G. Ouvrard, R. Brec, J. Rouxel, Mat. Res. Bull. **20** (1985) 1181.
- [36] M. Z. Jandali, G. Eulenberger, H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. **447** (1978) 447.
- [37] F. Menzel, Dissertation TH Clausthal (1993).
- [38] S. Jörgens, L. Alili, A. Mewis, Z. Naturforsch. **60b** (2005) 708.
- [39] T. Schleid, T. Komm, Z. Anorg. Allg. Chem. **630** (2004) 1544.
- [40] A. Müller, N. Mohan, P. Christophliemk, I. Tossidis, M. Dräger, Spectrochim. Acta **29A** (1973) 1345.
- [41] W.G. Fateley, F.R. Dollish, N.T. McDevitt, F.F. Bentley, Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method, Wiley, New York/London (1972).
- [42] D.M. Adams, D.C. Newton, Tables for Factor Group and Point Group Analysis, Department of Chemistry, University of Leicester, England (1970) (LEI 7RH).
- [43] J.C. Decius, R.M. Hexter, Molecular Vibrations in Crystals, McGraw Hill (1977).
- [44] C. Kubierschky, J. Prakt. Chem. **31** (1885) 93.
- [45] D. B. Powell, J. G. V. Scott, Spectrochim. Acta **28A** (1972) 1067.
- [46] M. Palazzi, Bull. Soc. Chim. Fr. (1974) 42.
- [47] M. Pompetzki, M. Jansen, Monatsh. Chem. **133** (2002) 975.
- [48] M. Pompetzki, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **629** (2003) 1929.

-
- [49] S. V. Baturin, Y. A. Malinovskii, N. V. Belov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **266** (1982) 624.
- [50] S. Takagi, M. Mathew, W. E. Brown, Acta Cryst. **B38** (1982) 1408.
- [51] S. K. Yasuda, J. L. Lambert, Inorg. Synth. **5** (1957) 102.
- [52] M. Gjikaj, Z. Kristallogr. NCS **223** (2008) 1.
- [53] M. Gjikaj, 16. Jahrestagung der DGK, Erlangen (2008), Coll. Abstr. 2B-24.
- [54] E. Thilo, G. Ladwig, Monatsber. Deutsch. Akad. Wiss. **4** (1962) 720.
- [55] M. Gjikaj, C. Ehrhardt, W. Brockner, Z. Naturforsch. **61b** (2006) 1049.
- [56] M. Gjikaj, Z. Kristallogr., Suppl. **24** (2006) 164.
- [57] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1976).
- [58] M. Gjikaj, W. Brockner, A. Adam, Z. Anorg. Allg. Chem. **632** (2006) 279.
- [59] M. Gjikaj, Z. Kristallogr., Suppl. **24** (2006) 165.
- [60] M. Gjikaj, 15. Jahrestagung der DGK, Bremen (2007), Coll. Abstr. **089-09-id302**,
- [61] M. Gjikaj, A. Adam, W. Brockner, M. Duewel, Z. Kristallogr. NCS **220** (2005) 67.
- [62] M. Gjikaj, W. Brockner, Vibrational Spectroscopy **39** (2005) 262.
- [63] M. A. Putzer, B. Neumüller, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **623** (1997) 539.
- [64] M. L. Cole, C. Jones, P. C. Junk, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2002) 896.
- [65] A. Ugrinov, S. C. Sevov, Appl. Organometal. Chem. **17** (2003) 373.
- [66] M. Gjikaj, A. Adam, Z. Anorg. Allg. Chem. **632** (2006) 2475.
- [67] I. Goldberg, Crown Ethers and Analogs in S. Patai, Z. Rappoport (Herausg.), John Wiley & Sons, Chichester (1989).
- [68] M. Yokoyama, K. Ogata, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1988) 2225.
- [69] V. Kaiser, F. Menzel, W. Brockner, M. Ystenes, Z. Kristallogr. **207** (1993) 308.
- [70] V. Kaiser, F. Menzel, Z. Kristallogr. **206** (1993) 279.
- [71] F. Menzel, V. Kaiser, W. Brockner, M. Ystenes, Polyhedron **13** (1994) 579.
- [72] G. Ohms, U. Fleischer, V. Kaiser, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1995) 1297.
- [73] S. D. Peyerimhoff, Interactions in Molecules, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [74] P. Walden, Bull. Acad. Sci. St.-Petersbourg (1914) 405.
- [75] T. Welton, Chem. Rev. **99** (1999) 2071.

-
- [76] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1263.
- [77] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [78] F. J. M. Rutten, H. Tadesse, P. Licence, *Angew. Chem.* **119** (2007) 4241; *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 4163.
- [79] N. M. T. LourenLo, C. A. M. Afonso, *Angew. Chem.* **119** (2007) 8326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8178.
- [80] V. A. Cocalia, K. E. Gutowski, R. D. Rogers, *Coord. Chem. Rev.* **150** (2006) 755.
- [81] F. Endres, S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006) 2101.
- [82] a) P. Nockemann, E. Beurer, K. Driesen, R. Van Deun, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *Chem. Commun.* (2005) 4354; b) P. Nockemann, B. Thijs, S. Pittois, J. Thoen, Ch. Glorieux, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, B. Kirchner, K. Binnemans, *J. Phys. Chem.* **B110** (2006) 20978.
- [83] a) A. Taubert, *Angew. Chem.* **116** (2004) 5494; b) A. Taubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 5380.
- [84] J. Dupont, J. Spencer, *Angew. Chem.* **116** (2004) 5408; *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 5297.
- [85] H. Falius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **313** (1968) 186.
- [86] H. Falius, W. Krause, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **477** (1981) 21.
- [87] P. J. S. Foot, N. G. Shaker, *Mater. Res. Bull.* **18** (1983) 173.
- [88] G. Kliche, *J. Solid State Chem.* **51** (1984) 118.
- [89] R. Clement, O. Garnier, J. Jegoudez, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 1404.
- [90] C. Sourisseau, J. P. Forgerit, Y. Mathey, *J. Solid State Chem.* **49** (1998) 134.
- [91] T. Fincher, G. LeBret, D. A. Cleary, *J. Solid State Chem.* **141** (1998) 274.
- [92] M. Gjikaj, W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **62b** (2007) 1102.
- [93] M. Gjikaj, C. Ehrhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **633** (2007) 1048.
- [94] M. Gjikaj, C. Ehrhardt, *Z. Kristallogr. NCS* **221** (2006) 437.
- [95] M. Gjikaj, F. Hinrichs, *Z. Kristallogr. NCS* **221** (2006) 121.
- [96] S. Jörgens, A. Mewis, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, B. D. Mosel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) 429.

-
- [97] S. Jörgens, A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 51.
- [98] F. Menzel, W. Brockner, W. Carillo-Cabrera, H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620** (1994) 1081.
- [99] C. R. Evenson IV, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 2884.
- [100] W. Brockner, U. Pätzmann, *Z. Naturforsch.* **38b** (1983) 92.
- [101] C. Hadenfeldt, D. Hoedel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622** (1996) 1495.
- [102] B. Krebs, *Angew. Chem.* **95** (1983) 113.
- [103] S. Dhingra, M. G. Kanatzidis, *Polyhedron* **10** (1991) 1069.
- [104] W. Bubenheim, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620** (1994) 1607.
- [105] A. Müller, J. Schimanski, M. Römer, H. Bögge, F.-W. Baumann, W. Eltzner, E. Krickemeyer, U. Billerbeck, *Chimia* **39** (1985) 25.
- [106] J.-H. Liao, C. Varotsis, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 2453.
- [107] W. Bubenheim, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619** (1993) 779.
- [108] P. S. Huang, S. Dhingra, M. G. Kanatzidis, *Polyhedron* **11** (1992) 1869.
- [109] A. Müller, M. Zimmermann, H. Bögge, *Angew. Chem.* **98** (1986) 259.
- [110] W. Bubenheim, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620** (1994) 1046.
- [111] B. Siewert, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1991) 221 und **609** (1992) 82.
- [112] K. Wendel, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995) 979.
- [113] H. Gruber, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 957.
- [114] P. C. Minshall, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B* **34** (1978) 1378.
- [115] P. G. Jones, A. Weinkauf, *Acta Crystallogr.* **C47** (1991) 686.
- [116] M. Gjikaj, P. Wu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **634** (2008) 1749.
- [117] M. G. Davlieva, J.-M. Lü, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 4557.
- [118] A. N. Chekhlov, *J. Struct. Chem.* **44** (2003) 335.
- [119] I. A. Kahwa, D. Miller, M. Mitchel, F. R. Fronczek, R. G. Goddrich, D. J. Williams, C. A. O'Mahoney, A. M. Z. Slawin, S. V. Ley, C. J. Groombridge, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 3963.
- [120] J. Donohue, A. Caron, E. Goldish, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 3748.
- [121] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th Ed., Part B, Wiley, New York (1997).

-
- [122] K. O. Christe, W. W. Wilson, M. A. Petrie, H. H. Michels, J. C. Bottaro, R. Gilardi, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 5068.
- [123] W. Bues, M. Somer, W. Brockner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **476** (1981) 153.
- [124] M. Somer, W. Bues, W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **38a** (1983) 163.
- [125] R. Steudel, J. Steidel, *Z. Naturforsch.* **38b** (1983) 1548.
- [126] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 7017.
- [127] J. J. Christensen, D. J. Eatough, R. M. Izatt, *Chem. Rev.* **74** (1974) 351.
- [128] E. Weber, F. Vogtle, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1803.
- [129] M. Kodama, E. Kimura, S. Yarnaguchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1980) 2536.
- [130] V. Alexander, *Chem. Rev.* **95** (1995) 273.
- [131] T. Gröb, G. Seybert, W. Massa, A. Greiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627** (2001) 1.
- [133] B. Gänswain, G. Brauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **415** (1975) 125.
- [133] R. Dinnebier, N. Sofina, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 1613.
- [134] L. Hildebrandt, R. Dinnebier, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631** (2005) 1660.
- [135] G. Korus, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 1625.
- [136] B. M. Clark in *Lithium Batteries*, Academic Press, London, Kapitel **6** (1983) 115.
- [137] J. R. MacCallum, C. A. Vincent, *Polymer Electrolyte Reviews*, Elsevier Applied Science, London, Vol. **1** (1987).
- [138] a) M. Jansen, *Angew. Chem.* **103** (1991) 1574; b) M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **30** (1991) 1547.
- [139] M. Gjikaj, F. Meyer, *Solid State Sci.* (2008) eingereicht.
- [140] P. S. Yuen, R. L. Collin, *Acta Cryst.* **B30** (1974) 2513.
- [141] H. Bürger, K. Burczyk, A. Blaschette, *Monatsh. Chem.* **101** (1970) 102.
- [142] K. Matsumoto, R. Hagiwara, R. Yoshida, Y. Ito, Z. Mazej, P. Benkic, B. Zemva, O. Tamada, H. Yoshino, S. Matsubara, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2004) 144.
- [143] W. Huang, R. Frech, R. A. Wheeler, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 100.
- [144] B. Sandner, J. Tübke, S. Wartewig, S. Shashkov, *Solid State Ionics* **83** (1996) 87.
- [145] R. A. Silva, G. G. Silva, M. A. Pimenta, *J. Raman Spectrosc.* **32** (2001) 369.
- [146] D. H. Johnson, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 1045.
- [147] M. Gjikaj, W. Brockner, J. Namyslo, A. Adam, *CrystEngComm* **10** (2008) 103.
- [148] M. Gjikaj, *Z. Kristallogr., NCS* **223** (2008) 379.

-
- [149] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 3746.
- [150] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, G. A. Broker, W. R. Pitner, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Green Chem.* **4** (2002) 407.
- [151] S. G. Bott, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 610.
- [152] M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 1848.
- [153] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, S. Johnston, K. R. Seddon R. D. Rogers, *Chem. Commun.* (2003) 1636.
- [154] K. Matsumoto, R. Hagiwara, R. Yoshida, Y. Ito, Z. Mazej, P. Benkic, B. Zemva, O. Tamada, H. Yoshino, S. Matsubara, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2004) 144.
- [155] S. Hayashi, S. Saha, R. Ozawa, A. Kobayashi, H. Hamaguchi, *Chem. Letters* **32** (2003) 332.
- [156] S. Hayashi, R. Ozawa, H. Hamaguchi, *Chem. Letters* **32** (2003) 498.
- [157] S. Hayashi, R. Ozawa, H. Hamaguchi, *Chem. Letters* **32** (2003) 740.
- [158] R. W. Berg, M. Deetlefs, K. R. Seddon, I. Shim, J. M. Thompson, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 19018.
- [159] P. A. Hunt, I. R. Gould, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 2269.
- [160] U. Domanska, A. Pobudkowska, F. Eckert, *Green Chem.* **8** (2006) 268.
- [161] L. L. Van Loon, H. C. Allen, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 17666.
- [162] J. Golding, S. Forsyth, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, G. B. Deacon, *Green Chem.* **4** (2002) 223.
- [163] J. J. H. R. Clarke, L. A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.* **64** (1968) 1041.
- [164] B. Sandner, J. Tübke, S. Wartewig, S. Shashkov, *Solid State Ionics* **83** (1996) 87.

Mein besonderer Dank gilt meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Adam.

Er hat durch die vielseitige Hilfe mit Sach- und Personalmitteln, die Bereitstellung von Laborräumen und Forschungseinrichtungen sowie mit zahlreichen fachlichen Diskussionen und privaten Gesprächen geholfen und jene Freiräume geschaffen, die sich eine Nachwuchswissenschaftlerin wünscht.

Besonderes herzlich möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Brockner für die vielen anregenden und zahlreichen Diskussionen, sowie für seine Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit danken.

Nicht ungenannt bleiben darf Herr Claus Ehrhardt, dessen Hilfe weit über die alltäglich anstehenden Aufgaben hinaus reichte. Ihm möchte ich von Herzen für die gute Zusammenarbeit in den vergange Jahren danken.

Weiterhin danke ich Frau Karin Bode für die Aufnahme der IR- und Raman-Spektren, Frau Adelgunde Strohschein für die Durchführung der thermoanalytischen Untersuchungen, sowie Herrn Dr. Jan. C. Namyslo für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Den Mitarbeitern des Instituts danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Meinem Mann und meinem Sohn möchte ich für die liebevolle Unterstützung während meiner Arbeit von ganzem Herzen danken.

